



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**industriales**  
etsii UPCT

# RESISTENCIA AL RAYADO DE NANOCOMPOSITES DE POLIESTIRENO REFORZADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS

Titulación:	Grado en Ingeniería Mecánica
Alumno/a:	Adrián Sánchez Carrillo
Director/a/s:	Francisco José Carrión Vilches / Cayetano Espejo Conesa
Departamento:	Ingeniería de Materiales y Fabricación

Cartagena, 18 de octubre de 2013



## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la elaboración de este trabajo final de grado.

Para empezar quiero agradecer la labor de los directores de este trabajo, los Dres. Francisco José Carrión Vilches y Cayetano Espejo Conesa, por el tiempo, esfuerzo, apoyo y dedicación a la supervisión de este trabajo. Especialmente al Dr. Cayetano Espejo Conesa por su paciencia y ayuda cuando lo he necesitado, así como por sus enseñanzas.

A todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, por prestarme los medios así como la información para el correcto desarrollo del presente trabajo.

A mi familia por haber hecho posible llegar hasta donde he llegado, con el importantísimo sacrificio que habéis hecho. Gracias por confiar en mí.

A Elísabet, por haberme apoyado y animado cuando más lo necesitaba, y por hacer que todo sea mucho más fácil. Este trabajo también es tuyo. Gracias por estar siempre.

*A mis padres*

*A Eli*





# Índice

<i>Índice de Figuras</i> .....	v
<i>Índice de Tablas</i> .....	xiii
<i>Lista de abreviaturas</i> .....	xvi
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. POLÍMEROS</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.2. Clasificación de polímeros</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.3. Poliestireno</b> .....	<b>2</b>
1.1.1.1. Propiedades .....	3
1.1.1.2. Síntesis .....	4
1.1.1.3. Aplicaciones .....	5
<b>1.1.4. Aditivos de polímeros</b> .....	<b>6</b>
1.1.4.1. Aditivos antidesgaste .....	8
1.1.4.2. Nanoaditivos .....	11
<b>1.2. NANOTUBOS DE CARBONO</b> .....	<b>11</b>
<b>1.2.1. Introducción</b> .....	<b>11</b>
<b>1.2.2. Estructura[25]</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2.3. Morfología y tipos</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2.4. Propiedades</b> .....	<b>15</b>
1.2.4.1. Propiedades mecánicas .....	15
1.2.4.2. Propiedades térmicas .....	15
1.2.4.3. Propiedades eléctricas .....	16
1.2.4.4. Propiedades ópticas .....	16
<b>1.2.5. Aplicaciones</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2.6. Nanotubos de carbono en matriz polimérica</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3. LÍQUIDO IÓNICO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3.1. Introducción</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3.2. Propiedades</b> .....	<b>19</b>
1.3.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la ingeniería .....	20
1.3.3.1. Líquidos iónicos como agentes modificadores de nanotubos de carbono en tribología de polímeros .....	22
1.3.3.2. Líquidos iónicos en nanotecnología .....	22
<b>1.4. TRIBOLOGÍA DE POLÍMEROS</b> .....	<b>22</b>
<b>1.4.1. Fricción de polímeros contra metales</b> .....	<b>23</b>

1.4.1.1.	Coefficiente de fricción .....	23
1.4.1.2.	Área real de contacto.....	23
1.4.1.3.	Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción.....	23
1.4.1.4.	Efecto de la velocidad .....	24
1.4.1.5.	Efecto de la temperatura.....	26
<b>1.4.2.</b>	<b>Desgaste en polímeros.....</b>	<b>26</b>
<b>1.4.3.</b>	<b>Resistencia al rayado .....</b>	<b>28</b>
1.4.3.1.	Norma ASTM D 7027 .....	29
	Resumen del método .....	29
	Aplicaciones del ensayo .....	30
<b>1.4.4.</b>	<b>Tribología de nanocomposites con nanotubos de carbono .....</b>	<b>30</b>
<b>1.4.5.</b>	<b>Antecedentes del presente trabajo.....</b>	<b>31</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS .....</b>	<b>2</b>
<b>3.1.</b>	<b>MATERIALES UTILIZADOS .....</b>	<b>2</b>
3.1.1.	Poliestireno .....	2
3.1.2.	Líquido iónico.....	2
3.1.3.	Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).....	4
<b>3.2.</b>	<b>EQUIPOS EMPLEADOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3.2.1.</b>	<b>Equipos empleados para la preparación de muestras.....</b>	<b>4</b>
3.2.1.1.	Ultrasonidos.....	5
3.2.1.2.	Molino ultracentrífugo .....	5
3.2.1.3.	Estufa de vacío .....	6
3.2.1.4.	Empastilladora metalográfica.....	7
3.2.1.5.	Máquina de extrusión .....	7
3.2.1.6.	Máquina de moldeo por inyección.....	10
<b>3.2.2.</b>	<b>Equipos empleados en técnicas de caracterización.....</b>	<b>11</b>
3.2.2.1.	Termobalanza .....	11
3.2.2.2.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	12
3.2.2.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	13
3.2.2.4.	Perfilómetro Talysurf CLI 500 .....	13
<b>3.2.3.</b>	<b>Equipos empleados en técnicas de ensayo .....</b>	<b>14</b>
3.2.3.1.	Equipo de rayado Microtest MTR .....	14
<b>3.3.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>16</b>
<b>3.3.1.</b>	<b>Obtención de probetas de nanocomposites .....</b>	<b>16</b>

3.3.1.1.	Preparación de nanocomposites con nanotubos de carbono.....	16
3.3.1.2.	Preparación de muestras por moldeo por compresión .....	17
3.3.1.3.	Preparación de muestras por moldeo por inyección .....	17
<b>3.3.2.</b>	<b>Técnicas de caracterización .....</b>	<b>19</b>
3.3.2.1.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	19
3.3.2.2.	Microscopía electrónica de transición (TEM) .....	20
3.3.2.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	21
<b>3.3.3.</b>	<b>Ensayos tribológicos.....</b>	<b>22</b>
<b>4.</b>	<b>DISCURSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>26</b>
4.1.1.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	26
4.1.2.	Propiedades térmicas.....	26
<b>4.2.</b>	<b>DESGASTE ABRASIVO .....</b>	<b>27</b>
<b>4.2.2.</b>	<b>Estudio del efecto de la carga sobre las muestras de PS+MWCNTm .....</b>	<b>27</b>
4.2.1.1.	Resultados de ensayo en probetas de tracción en dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	27
4.2.1.2.	Resultados de ensayo en probetas de tracción en dirección transversal. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N .....	37
4.2.1.3.	Resultados de ensayo en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N .....	47
4.2.1.4.	Resultados de ensayo en discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	57
<b>4.2.2.</b>	<b>Estudio de la influencia de la dirección en las muestras de PS+MWCNTm..</b>	<b>64</b>
4.2.2.1.	Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 5N .....	65
4.2.2.2.	Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 10N .....	70
4.2.2.3.	Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 15N .....	74
4.2.2.4.	Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 20N .....	79
<b>4.2.3.</b>	<b>Estudio de la influencia del proceso de fabricación en las muestras de PS+MWCNTm .....</b>	<b>84</b>
4.2.3.1.	Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 5N.....	85
4.2.3.2.	Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 10N.....	89

4.2.3.3.	Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 15N.....	93
4.2.3.4.	Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 20N.....	98
<b>4.2.4.</b>	<b>Estudio de la influencia del aditivo (MWCNTm).....</b>	<b>102</b>
4.2.4.1.	Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en probetas de tracción en dirección longitudinal tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	102
4.2.4.2.	Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en probetas de tracción en dirección transversal tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	104
4.2.4.3.	Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en discos comprimidos tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	107
4.2.4.4.	Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en discos inyectados tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	109
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>113</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>114</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructura química del PS.....	2
Figura 1.2. Porcentaje de utilización de los distintos tipos de aditivos .....	8
Figura 1.3. Efecto sinérgico de silicona y PTFE en lubricación de contactos metal-polímero.....	9
Figura 1.4. Evolución del grafeno en distintas especies gráficas: fullerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D .....	13
Figura 1.5. Esquema descriptivo de la quiralidad en nanotubos de carbono y representación molecular de los mismos. a) Nanotubo tipo sillón ( $m=n$ ). b) Nanotubo tipo zigzag ( $m,0$ ). c) Nanotubo quiral ( $m,n$ ).....	14
Figura 1.7. Sección de nanotubo de pared múltiple (MWCNT) .....	15
Figura 1.8. Clasificación del desgaste en polímeros .....	27
Figura 1.9. Esquema del ensayo de rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador .....	29
Figura 1.10. Imágenes SEM mostrando la influencia de la carga normal aplicada sobre PS después de un solo rayado: a) 2,5 N; b) 5 N; c) 10 N.....	31
Figura 1.11. Profundidad residual en función del número de rayados para una carga de 5 N.....	32
Figura 1.12. Imágenes SEM y AFM mostrando la evolución del daño con un número variable de rayados sobre PS: a) Imagen SEM después de 1 rayado; b) Imagen SEM después de 8 rayados; c) Imagen SEM después de 15 rayados; d) Imagen AFM después de 1 rayado; e) Imagen AFM después de 8 rayados; f) Imagen AFM después de 15 rayados .....	33
Figura 1.13. Resistencia al rayado de PS puro y distintas dispersiones de CL en PS (PS+CL) en función del número de rayados: a) Profundidad de penetración; b) Profundidad residual; c) Recuperación viscoelástica.....	34
Figura 3.1. Estructura química genérica de un líquido iónico basado en imidazolio .....	2
Figura 3.2. Estructura química del líquido iónico [OMIM]BF <sub>4</sub> .....	3
Figura 3.3. Análisis termogravimétrico en N <sub>2</sub> del líquido iónico [OMIM]BF <sub>4</sub> .....	3
Figura 3.4. Análisis termogravimétrico en aire del líquido iónico [OMIM]BF <sub>4</sub> .....	3
Figura 3.5. Espectro infrarrojo del líquido iónico OMIMBF <sub>4</sub> .....	4
Figura 3.6. Homogeneizador ultrasónico Labsonic M. ....	5
Figura 3.7. Molino ultracentrífugo Retsch ZM 200 con detalle de las cuchillas .....	5
Figura 3.8. Estufa de vacío Binder APT VD23.....	6
Figura 3.9. Empastilladora metalográfica Hitech Europe EP15.....	7
Figura 3.10. Extrusora Leistritz ZSE 18HP.....	8
Figura 3.11. Bañera de enfriamiento .....	9
Figura 3.12. Peletizadora .....	10
Figura 3.13. Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP .....	10
Figura 3.14. Molde de inyección, placa móvil y probetas obtenidas .....	11
Figura 3.15. Termobalanza Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT. ....	11

Figura 3.16. Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010.....	12
Figura 3.17. Microscopio electrónico de barrido.....	13
Figura 3.18. Perfilómetro Talysurf CLI 500.....	14
Figura 3.19. Equipo rayador Microtest MTR.....	15
Figura 3.20. Micrografía del indentador de diamante utilizado .....	15
Figura 3.21. Esquema seguido en el procedimiento experimental.....	16
Figura 3.22. Dimensiones de los discos obtenidos mediante compresión.....	17
Figura 3.23. Probeta para ensayos punzón sobre disco.....	18
Figura 3.24. Probeta para ensayos de rayado .....	18
Figura 3.25. Cálculo de la temperatura de transición vítrea .....	19
Figura 3.26. Esquema de la probeta tipo halterio, con indicación de las zonas y direcciones de ..	23
Rayado .....	23
Figura 4.1. Micrografías TEM: a) MWCNT; b) MWCNTm; c) PS+MWCNTm (disco comprimido) .....	26
Figura 4.2. Termogramas TGA: a) [OMIM]BF <sub>4</sub> ; b) MWCNT y MWCNTm.....	27
Figura 4.1. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.....	28
Figura 4.2. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.....	28
Figura 4.3. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.....	29
Figura 4.4. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.....	30
Figura 4.5. Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm: a) 5N; b)10N; c)15N .....	31
Figura 4.6. Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado a 20N en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm .....	32
Figura 4.7. Imagen SEM del interior de una grieta en el ensayo de multirrayado a 20N en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm.....	32
Figura 4.8. Imagen SEM del interior de una grieta en el ensayo de multirrayado a 20N en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm.....	33
Figura 4.9. Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal .....	33
Figura 4.10. Imagen SEM de la cabeza del comienzo de huella bajo carga de 15N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal .....	34
Figura 4.11. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal .....	34
Figura 4.12. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal.....	35
Figura 4.13. Perfil de áreas por encima y por debajo de la línea base. ....	36

Figura 4.14. Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.....	36
Figura 4.15. Imagen SEM de la cabeza final de huella bajo carga de 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.....	36
Figura 4.16. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal.....	37
Figura 4.17. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal.....	38
Figura 4.18. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal.....	39
Figura 4.19. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal.....	39
Figura 4.20. Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado a 5N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm .....	40
Figura 4.21. Imágenes SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm: a)10N; b)15N; c)20N.....	41
Figura 4.22. Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal .....	42
Figura 4.23. Imagen SEM de la cabeza final de huella en el ensayo de multirrayado a 5N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm.....	42
Figura 4.24. Imagen SEM del interior de huella en el ensayo de multirrayado a 15N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm .....	43
Figura 4.25. Imagen SEM del interior de huella en el ensayo de multirrayado a 15N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm .....	43
Figura 4.26. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal .....	44
Figura 4.27. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal.....	44
Figura 4.28. Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en dirección transversal.....	45
Figura 4.29. Imágenes SEM de la cabeza final de huella del ensayo de multirrayado en probetas de tracción en dirección transversal de PSMWCNTm: a)5N; b)10N; c)15N. ....	46
Figura 4.30. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm .....	47
Figura 4.31. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm.....	48
Figura 4.32. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm .....	48
Figura 4.33. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm .....	49
Figura 4.34. Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado a 20N en discos inyectados de PSMWCNTm .....	50



Figura 4.35. Imágenes SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm: a)5N; b)10N; c)15N .....	51
Figura 4.36. Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm .....	52
Figura 4.37. Imagen SEM del interior de huella en el ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm bajo carga de: a)5N; b)10N; c)15N; d)20N.....	52
Figura 4.38. Imagen SEM del interior de una grieta en el ensayo de multirrayado a 5N en discos inyectados de PSMWCNTm .....	53
Figura 4.39. Imagen SEM del borde de huella en el tramo final del ensayo de multirrayado a 10N en discos inyectados de PSMWCNTm.....	53
Figura 4.40. Imagen SEM de la cabeza inicial de huella en el ensayo de multirrayado a 15N en discos inyectados de PSMWCNTm .....	54
Figura 4.41. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en disco inyectado de PSMWCNTm.....	54
Figura 4.42. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en disco inyectado de PSMWCNTm .....	55
Figura 4.43. Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en disco inyectado....	55
Figura 4.44. Imagen SEM de la cabeza final de huella en el ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm bajo carga de: a)10N; b)15N; c)20N .....	56
Figura 4.45. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm .....	57
Figura 4.46. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm .....	58
Figura 4.47. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm .....	58
Figura 4.48. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm .....	59
Figura 4.49. Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm .....	60
Figura 4.50. Imagen SEM de la cabeza final de huella en el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm bajo carga de: a)10N; b)15N; c)20N .....	61
Figura 4.51. Imagen SEM del tramo intermedio en el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm bajo carga de: a)5N; b)10N; c)15N .....	62
Figura 4.52. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm .....	63
Figura 4.53. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm.....	63
Figura 4.54. Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en disco comprimido. ....	64
Figura 4.55. Comparativa de la influencia en la dirección en las muestras de PSMWCNTm tras 15 rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N de: a) Profundidad de penetración; b) Profundidad residual; c) Recuperación viscoelástica; d) Fricción .....	65

Figura 4.56. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N .....	66
Figura 4.57. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N .....	66
Figura 4.58. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N .....	67
Figura 4.59. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N .....	68
Figura 4.60. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N .....	69
Figura 4.61. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N .....	70
Figura 4.62. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N .....	70
Figura 4.63. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N .....	71
Figura 4.64. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N .....	72
Figura 4.65. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N .....	72
Figura 4.66. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N .....	74
Figura 4.67. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N .....	74
Figura 4.68. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N .....	75
Figura 4.69. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N .....	75
Figura 4.70. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N .....	76
Figura 4.71. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N .....	77
Figura 4.72. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N .....	78
Figura 4.73. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N .....	79
Figura 4.74. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N .....	79
Figura 4.75. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N .....	80
Figura 4.76. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N .....	81

Figura 4.77. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N .....	81
Figura 4.78. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N .....	83
Figura 4.79. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N .....	83
Figura 4.80. Comparativa de la influencia en el proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm tras 15 rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N de: a) Profundidad de penetración; b) Profundidad residual; c) Recuperación viscoelástica; d) Fricción	84
Figura 4.81. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N.....	85
Figura 4.82. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N.....	86
Figura 4.83. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N.....	86
Figura 4.84. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N.....	87
Figura 4.85. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N.....	88
Figura 4.86. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N.....	89
Figura 4.87. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N.....	89
Figura 4.88. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N .....	90
Figura 4.92. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N.....	91
Figura 4.90. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N .....	91
Figura 4.91. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N.....	92
Figura 4.92. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N.....	93
Figura 4.93. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N.....	94
Figura 4.94. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N .....	94
Figura 4.95. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N.....	95
Figura 4.96. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N .....	96

Figura 4.97. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N.....	97
Figura 4.98. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N.....	97
Figura 4.99. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N.....	98
Figura 4.100. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N .....	99
Figura 4.101. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N.....	99
Figura 4.102. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N .....	100
Figura 4.103. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N.....	101
Figura 4.104. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N .....	101
Figura 4.105. Profundidad de penetración en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	102
Figura 4.106. Profundidad residual en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	103
Figura 4.107. Porcentaje de recuperación viscoelástica en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	103
Figura 4.108. Coeficiente de fricción en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	104
Figura 4.109. Profundidad de penetración en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	105
Figura 4.110. Profundidad de penetración en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	105
Figura 4.111. Porcentaje de recuperación viscoelástica en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N..	106
Figura 4.112. Coeficiente de fricción en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	107
Figura 4.113. Profundidad de penetración en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	107
Figura 4.114. Profundidad residual en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	108
Figura 4.115. Porcentaje de recuperación viscoelástica en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	108
Figura 4.116. Coeficiente de fricción en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	109

Figura 4.117. Profundidad de penetración en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	110
Figura 4.118. Profundidad residual en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	110
Figura 4.119. Porcentaje de recuperación viscoelástica en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N. ....	111
Figura 4.120. Coeficiente de fricción en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.....	112

## Índice de Tablas

Tabla 1.1. Propiedades del PS. Datos de CES Edupack 2010.....	3
Tabla 1.2. Principales aplicaciones del PS .....	6
Tabla 1.3. Aditivos de polímeros .....	7
Tabla 1.4. Nanoaditivos y propiedades que aportan.....	11
Tabla 3.1. Propiedades el PS de Sigma-Aldrich Ref. 182427.....	2
Tabla 3.2. Propiedades físicas del líquido iónico empleado.....	3
Tabla 3.3. Características principales del MWCNT' .....	4
Tabla 3.4. Composición de los MWCNT Nanoamor 1225YJS .....	4
Tabla 3.5. Especificaciones técnicas del molino RETSCH ZM 200 .....	6
Tabla 3.6. Características de la extrusora Leistritz ZSE 18 HP.....	8
Tabla 3.7. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP .....	10
Tabla 3.8. Características técnicas de la termobalanza Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT.....	12
Tabla 3.9. Especificaciones técnicas del microanalizador Bruker modelo X-Flash 5010.....	13
Tabla 3.10. Características técnicas del perfilómetro Talysurf CLI 500.....	14
Tabla 3.11. Características técnicas del microrayador MTR.....	15
Tabla 3.12. Condiciones utilizadas para la obtención de discos por compresión .....	17
Tabla 3.13. Condiciones de extrusión del PS y sus nanocomposites .....	18
Tabla 3.14. Condiciones para la obtención de PS por moldeo por inyección .....	18
Tabla 4.1. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.....	30
Tabla 4.2. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal.....	35
Tabla 4.3. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal.....	40
Tabla 4.4. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm .....	45
Tabla 4.5. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en discos inyectados de PSMWCNTm.....	49
Tabla 4.6. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en disco inyectado de PSMWCNTm.....	55
Tabla 4.7. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en discos comprimidos de PSMWCNTm.....	59
Tabla 4.8. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm.....	64

Tabla 4.9. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 5N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	68
Tabla 4.10. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 5N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	69
Tabla 4.11. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 10N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	73
Tabla 4.12. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 10N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	73
Tabla 4.13. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 15N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	77
Tabla 4.14. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 15N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	78
Tabla 4.15. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 20N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	82
Tabla 4.16. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 20N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm.....	82
Tabla 4.17. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 5N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm.....	88
Tabla 4.16. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 5N función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm.....	88
Tabla 4.17. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 10N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm.....	92
Tabla 4.18. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 10N función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm.....	92
Tabla 4.19. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 15N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm.....	96
Tabla 4.20. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 15N función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm.....	97
Tabla 4.20. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 20N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm.....	100

Tabla 4.21. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en  
 función bajo carga de 20N función del proceso de fabricación en discos inyectados y  
 comprimidos de PSMWCNTm ..... 101



## Lista de abreviaturas

$\theta$	Ángulo quiral
f	Coefficiente de fricción
% R	Porcentaje de recuperación visco-elástica
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
AFM	Microscopía de fuerza atómica
ARC	Área real de contacto
CL	Cristal líquido
CNTFET	Transistores de efecto de campo
CVD	Deposición química de vapor
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
DWCNT	Nanotubos de doble pared
E	Módulo de elasticidad o de Young
E'	Módulo de almacenamiento
HIPS	Poliestireno de alto impacto
HPLC	Cromatografía líquida
Hs	Dureza al rayado
L/D	Relación longitud/diámetro husillo
LDPE	Polietileno de baja densidad
LI	Líquido Iónico
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
MWCNT <sub>m</sub>	Nanotubos de carbono de pared múltiple modificados con LI
NTC	Nanotubos de carbono
P	Carga normal aplicada
PA6	Poliamida 6
PC	Polycarbonato
P <sub>d</sub>	Profundidad de penetración
PET	Polietilentereftalato
PF	Ferrol formaldehído
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PV	Presión x velocidad
PVC	Policloruro de vinilo
RE	Resina Epoxi
R <sub>d</sub>	Profundidad residual
SAN	Poliestireno Acrilonitrilo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SWNTC	Nanotubos de carbono de pared simple
Td	Temperatura de descomposición
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
w	Anchura de la huella

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. POLÍMEROS**

#### **1.1.1. Introducción**

El desarrollo de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo XX, ha sido muy importante y muestra signos de crecimiento constante para las próximas décadas.

Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en nuestras sociedades modernas. Esta importancia se hace presente en numerosos ámbitos de nuestra vida cotidiana, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes como es el sector aeroespacial [1].

Los polímeros son materiales que están constituidos por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros, las cuales se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas [2]. Estas macromoléculas, generalmente orgánicas, son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y los materiales cerámicos.

Entre las principales ventajas que presentan [3,4] podemos destacar:

- Baja densidad.
- Posibilidad de obtener piezas de geometrías complejas.
- Capacidad de modificación de propiedades mediante aditivos.
- Baja temperatura de procesado.
- Buenos aislantes térmicos y eléctricos.
- Bajos costes de producción.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Son poco resistentes a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estos compuestos, que son añadidos prácticamente a todos los polímeros, mejoran, incorporan o modifican las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos. Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero podemos encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos [5].

#### **1.1.2. Clasificación de polímeros**

Estos materiales admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende al comportamiento

frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales, así encontramos los termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Se ablandan sin descomposición y pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces.

Polímeros como el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el polipropileno (PP), el polietilentereftalato (PET), la poliamida 6 (PA6) y el policarbonato (PC), son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales. Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas cabe citar las dificultades encontradas en su procesado (necesidad de curado), el carácter frágil del material y la imposibilidad de su reciclado.

Entre los más utilizados se encuentran la baquelita, una resina tipo fenol formaldehído (PF) utilizada principalmente en la industria electrónica y las resinas epoxi (RE) utilizadas como adhesivos y en materiales compuestos reforzados.

A continuación se describe las características principales del polímero empleado en el presente trabajo: poliestireno (PS).

### 1.1.3. Poliestireno

El poliestireno (PS) [2-4,6-7], cuya estructura molecular se representa en la Figura 1.1 es un polímero económico y resistente. Forma parte del grupo de los plásticos comerciales o de gran consumo junto con las poliolefinas y el policloruro de vinilo (PVC), utilizándose por tanto en aplicaciones donde prima el criterio económico como en envases para uso alimentario, juguetes, etc.

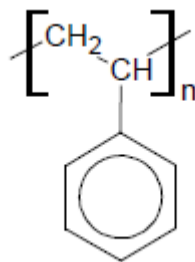


Figura 1.1. Estructura química del PS

Las primeras propuestas de comercialización del PS datan de principios de siglo XX, pero entonces, el polímero era caro y se formaban en él finas grietas “crazing” que acababan produciendo su rotura, de modo que su uso no se extendió mucho. Bakelite Corporation y Dow Chemical iniciaron la comercialización del PS en los años 30. Durante la segunda guerra mundial, el monómero de estireno fue empleado sobre todo en la fabricación de gomas SBR para suplir la escasez de caucho natural, pero en la posguerra se inició el empleo masivo de PS en piezas de moldeo que basaban su utilidad en las propiedades ópticas y dieléctricas de este plástico.

El PS se obtiene en el laboratorio por polimerización radical, polimerización aniónica o polimerización catiónica del estireno, pero industrialmente sólo tiene interés su polimerización radical.

#### 1.1.1.1. Propiedades

A temperaturas de uso habituales, el PS es un sólido amorfo, duro, resistente al agua y transparente, siendo fácilmente moldeable y barato, pero es poco resistente a la intemperie y se fractura fácilmente.

El PS transmite el 90% de la luz visible y el 1% de la luz UV cercana y se comercializa como material transparente e incoloro.

En la Tabla 1.1 se presentan las principales propiedades de este polímero.

**Tabla 1.1. Propiedades del PS. Datos de CES Edupack 2010**

<b>Propiedades generales</b>	
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1.04 - 1.05
Precio, €/kg	1 - 1.1
<b>Propiedades mecánicas</b>	
Resistencia a tracción, MPa	35.9 - 51.7
Módulo de Young, GPa	2.28 - 3.28
Límite elástico, MPa	28.7 - 41.4
Alargamiento a la rotura, %	1.2 - 2.5
<b>Propiedades eléctricas</b>	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$10^{17} - 10^{19}$
Constante dieléctrica a 60 Hz	2.4 - 2.6
Rigidez dieléctrica, kV/mm	19.7 - 22.6
<b>Propiedades térmicas</b>	
Temperatura de transición vítrea, °C	90 - 100
Coef. de dilatación lineal, a 20 °C, $\mu m/mm^{\circ}C$	90 - 149
Máxima temperatura de servicio, °C	75 - 90

La transición vítrea del PS ocurre en el intervalo de 74 a 105°C pero la temperatura máxima de uso depende de la existencia de tensiones residuales en la pieza que se crean con enfriamientos

rápidos y dependen por lo tanto de la historia térmica del producto. En ausencia de dichas tensiones internas, la temperatura límite de uso del PS llega hasta 94°C pero esta temperatura disminuye a medida que aumentan las tensiones internas o los esfuerzos externos a los que se somete la pieza.

Alrededor de 140 o 150°C el PS es ya fluido y puede ser fácilmente moldeado por compresión, inyección, extrusión, transferencia y formación de lámina. En el caso de la inyección se emplean temperaturas de inyección entre 180-230°C y temperaturas de molde entre 20-60°C. La conductividad térmica del PS es muy pequeña. Al calentarse, el PS se expande sólo un poco más que el vidrio y los metales, pero al diseñar los sistemas de embalaje o de aislamiento que combinen PS con otros materiales, hay que tener en cuenta las diferencias de expansión térmica.

Una limitación en las propiedades mecánicas del PS es que al someterlo a esfuerzos externos a temperaturas de uso no se deforma, es rígido, pero se generan en la pieza grietas finas denominadas “crazing” que se extienden en planos perpendiculares a la dirección del esfuerzo y acaban siendo visibles a simple vista. El refuerzo de fibras de vidrio, la orientación biaxial y la modificación con cauchos afectan significativamente a las propiedades mecánicas.

El PS no absorbe el agua y resiste el ataque de algunas sustancias como ácidos, bases, aminas alifáticas, alimentos, aceites vegetales y bebidas. Sin embargo, no resiste el ataque de los hidrocarburos, aminas aromáticas, aldehídos, ésteres, cetonas, aceites esenciales e insecticidas y la modificación con acrilonitrilo (SAN) mejora la resistencia química.

El PS no es una barrera frente a los gases y la humedad, pero su permeabilidad es baja y en consecuencia se emplea en envoltorios para alimentos que deben ser protegidos de la pérdida o ganancia de humedad, oxidación y la pérdida de aromas. Además, se puede coextrusionar con polímeros barrera como el polivinilalcohol y el policloruro de vinilideno.

#### **1.1.1.2. Síntesis**

El poliestireno homopolímero se sintetiza a partir de un proceso de polimerización por lote o polimerización por suspensión del estireno, que se produce de manera espontánea.

La reacción de polimerización del estireno es muy exotérmica y se alcanza una temperatura máxima de 177 °C, por encima de la cual se produce la reacción inversa: la despolimerización a monómero. Por esta razón es importante controlar la temperatura de reacción con un sistema eficaz de disipación del calor desprendido, lo que se consigue industrialmente mediante dos técnicas: la polimerización en disolución y en suspensión.

En reactores químicos se utilizan condiciones de alta presión y temperatura, así como la presencia de catalizadores, para obtener el polímero con un peso molecular adecuados. Para superar las limitaciones del poliestireno, se utilizan distintos procesos de mezcla con otros polímeros y copolimerización con otros monómeros, mejorando las propiedades [8].

Utilizando un 2–5% de butadieno en el reactor de síntesis del poliestireno se obtiene poliestireno de alto impacto (HIPS), obteniendo así un polímero con las ventajas del poliestireno homopolímero, incluida su transparencia, y un comportamiento a rotura más

dúctil. El plástico originado tiene dos fases: una matriz formada por poliestireno, y una fase discontinua formada, bien por polibutadieno, o bien por un copolímero en bloque de poliestireno–butadieno.

Polimerizando el estireno en presencia de acrilonitrilo, se obtiene el poliestireno acrilonitrilo (SAN), en el que la polaridad del grupo ciano en la molécula de acrilonitrilo, mejora la resistencia a hidrocarburos y grasas. Estos copolímeros poseen un punto de reblandecimiento más alto, mucha mejor resistencia a la rotura por tensiones y al “crazing”, y una resistencia a impacto mayor a la del PS homopolímero, conservando su transparencia. Los copolímeros SAN disponibles comercialmente contienen un contenido del 20–30% en acrilonitrilo. Se producen por polimerización en emulsión, suspensión o continua.

Debido a sus propiedades, las resinas de SAN se utilizan en aplicaciones como botones y coberturas para electrodomésticos, equipamiento del automóvil, menaje apto para lavavajillas y otras aplicaciones industriales y domésticas donde los requerimientos sean más estrictos que para el PS. El 35% de la producción de SAN se destina a una resina de ingeniería el acrilobutadienoestireno (ABS).

Otros copolímeros estirénicos son los elastómeros [9] poli(estireno–butadieno) SBR y poli(estireno–butadieno–estireno) SBS. El primero es un copolímero en bloque obtenido a partir de estireno y butadieno, en una proporción de 70% para el estireno y 30% para el butadieno, formando un material elastomérico económico, considerado el primer caucho sintético y que satisfizo la demanda durante la segunda guerra mundial de materiales para neumáticos. El segundo es un copolímero en bloque de estireno y butadieno, en una proporción estireno–butadieno–estireno de 15–70–15.

Polimerizando el estireno en presencia de butadieno y de acrilonitrilo, se obtiene acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), un plástico de ingeniería que presenta una excelente combinación de propiedades, al combinar la rigidez y resistencia del poli(acrilonitrilo) y el estireno, con la tenacidad del butadieno. Existe gran variedad de grados de este copolímero, en función de su contenido en dieno y acrilonitrilo, que modifican la estructura y proporción de las fases rígidas y elastoméricas de la resina, y por tanto sus propiedades.

Su uso es muy extendido, utilizándose solo o mezclado con otros polímeros de ingeniería como policarbonato, poliésteres, poliéster carbonatos y poliamidas. Destacan de estas mezclas las de ABS/PC, ampliamente utilizadas en automoción. También se utilizan mezclas ABS/PA para la construcción de componentes electrónicos, en este caso, la mezcla presenta resistencia química y térmica excelente, careciendo sin embargo de la tenacidad requerida para otras aplicaciones.

#### **1.1.1.3. Aplicaciones**

El poliestireno posee numerosas aplicaciones, cobrando una gran importancia en los últimos tiempos su empleo en las cubiertas de construcción.

En la Tabla 1.2 se esquematizan las principales aplicaciones de este polímero.

Tabla 1.2. Principales aplicaciones del PS

Métodos de fabricación	Usos
Moldeo por inyección	Juguetes
	Carcasas de radio y televisión
	Partes del automóvil
	Instrumental médico
	Menaje doméstico
Moldeo por soplado	Tapones de botellas
	Botellas
	Contenedores
Extrusión y termoconformado	Partes de automóvil
	Interiores de frigoríficos
	Equipajes
Extrusión	Embalajes alimentarios
	Películas protectoras
	Perfiles en general
	Reflectores de luz
	Cubiertas de construcción

#### 1.1.4. Aditivos de polímeros

Los aditivos son sustancias dispersas en la masa del polímero que se utilizan para modificar sus propiedades, empleándose tanto en termoplásticos como en termoestables y cauchos.

Los aditivos se clasifican según la función que realizan en el material, siendo los principales tipos los que se recogen en la Tabla 1.3.

Han de cumplir ciertos requerimientos para poder ser incorporados al material, como no ser volátiles a la temperatura de transformación, ni migrar hacia el exterior para no producir contaminación en los productos que estén en contacto con los mismos. Y no deben tener ningún efecto nocivo ni durante su manipulación ni durante su uso.

La mayor proporción de aditivos de los polímeros corresponde a las cargas y plastificantes, como muestra la Figura 1.2.

Tabla 1.3. Aditivos de polímeros

Denominación	Función	Aditivo
Agentes de refuerzo	Mejora de las propiedades mecánicas	Fibras de vidrio o sintéticas, poliamidas aromáticas, nanopartículas y nanotubos de carbono
Cargas	Mejora de la procesabilidad, reducción de costos	Arcilla, talco, mica
Retardadores de llama	Reducción de la inflamabilidad	Decabromobifeniléter, Hexabromociclododecano
Espumantes	Producción de espuma, materiales ligeros y aislantes térmicos y acústicos	Pentano, hidracina, aire, anhídrido carbónico
Estabilizantes térmicos	Resistencia a la degradación térmica	Aminas aromáticas, fosfitos orgánicos
Estabilizantes a la luz ultravioleta	Resistencia a la degradación UV	Negro de carbono, benzotriazol
Colorantes y pigmentos	Modificar el color	Óxidos metálicos
Plastificantes	Reducir la rigidez del polímero, mejorar su procesabilidad	Diociltalato, cristales líquidos
Agentes de curado	Producir un polímero entrecruzado, termoestable, partiendo de un polímero ramificado	Peróxidos orgánicos
Lubricantes	Disminuir la fuerza de rozamiento y el desgaste entre dos superficies	Silicona, PTFE, grafito, MoS <sub>2</sub> , líquidos iónicos
Antiestáticos	Descarga de las cargas electrostáticas	Éteres, ésteres de ácidos grasos
Biocidas	Evitar ataques y crecimiento de cultivos microbianos	Fenoles



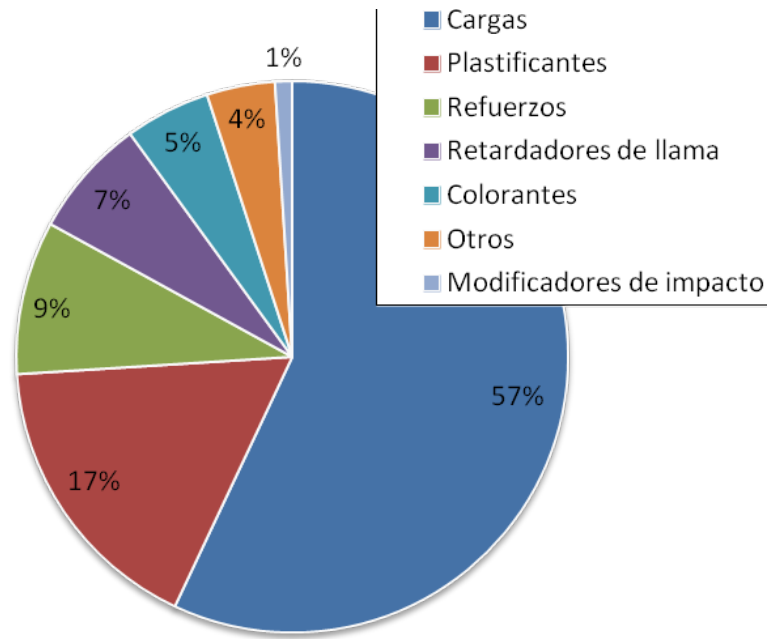


Figura 1.2. Porcentaje de utilización de los distintos tipos de aditivos

#### 1.1.4.1. Aditivos antidesgaste

Los parámetros tribológicos que se emplean para medir la capacidad de una mezcla polimérica son los siguientes:

- **Coefficiente de fricción.** Es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre una superficie. Puede ser estático (la fuerza necesaria para iniciar el movimiento) o dinámico (la fuerza necesaria para mantener el movimiento).
- **Límite PV.** Indica el producto máximo de presión y velocidad más allá del cual aparece una inestabilidad térmica seguida de un fallo del componente.
- **Factor de desgaste.** Es un coeficiente que indica la resistencia al desgaste del material y se basa en la pérdida de volumen de la pieza desgastada.

Los aditivos empleados para reducir la fricción y el desgaste en los materiales poliméricos de uso más común son:

- **PTFE, politetrafluoroetileno [9].** El PTFE presenta el coeficiente de fricción más bajo de los lubricantes internos conocidos para su aplicación en termoplásticos (0,02), reduciendo la tasa de desgaste. Las partículas de PTFE en el compuesto se rompen creando un film de PTFE sobre la superficie del termoplástico. Este film se transfiere a las superficies de desgaste formando una capa lubricada entre el termoplástico y el metal o plástico sobre el que desliza. Por lo general las cargas de PTFE del 15% en el caso de elastómeros y polímeros amorfos y de un 20% para los polímeros cristalinos proporcionan los índices de desgaste más bajos. Cargas más altas de PTFE tienen

efectos mínimos en la reducción de la tasa de desgaste, si bien decrece el coeficiente de rozamiento.

- **Silicona.** Actúa como un lubricante límite porque cuando se añade a un termoplástico migra hacia la superficie lentamente formando una película delgada y continua. La silicona se suministra con diferentes grados de viscosidad, cuanto más baja sea ésta el lubricante es más fluido y migrará a la superficie de forma más rápida. Esto resulta particularmente importante en aplicaciones de desgaste que actúan de forma discontinua. Sin embargo si la viscosidad del aditivo es demasiado baja la silicona puede vaporizarse durante el proceso o migrar muy rápidamente a la parte de desgaste, por lo que resulta de gran importancia a la hora de estimar la vida en servicio del material. En la mayoría de las aplicaciones con termoplásticos se emplean siliconas con viscosidades comprendidas entre 10.000 y 60.000 centistokes. La silicona se emplea en aplicaciones donde se requiere de altas velocidades, y bajas presiones de contacto, tales como teclados y componentes de impresoras. Cuando la silicona y el PTFE se emplean juntos, se complementan los efectos de cada uno, creando un efecto sinérgico en su acción anti desgaste. Durante el periodo inicial de rotura de la superficie se produce la lubricación por efecto de la silicona que migra a la misma. Después, interactúan ambas de forma sinérgica. (Figura 1.3).

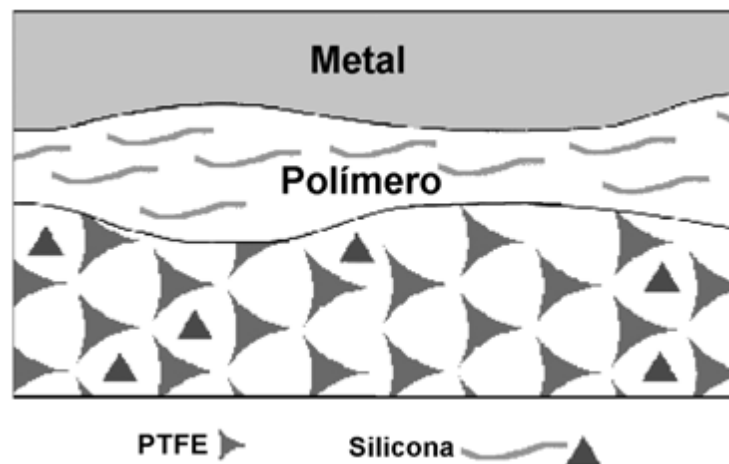


Figura 1.3. Efecto sinérgico de silicona y PTFE en lubricación de contactos metal-polímero

- **Disulfuro de Molibdeno.** Este lubricante sólido se emplea fundamentalmente con el nylon, pudiendo reducir el coeficiente de desgaste e incrementando el límite PV. Además de las cualidades de lubricación aportadas al polímero también actúa como un agente nucleante, que facilita el moldeo consiguiendo una cristalinidad más alta. El disulfuro de molibdeno presenta una alta afinidad con los metales. Una vez en contacto con ellos, rellena los poros microscópicos del metal, haciendo que la superficie sea más deslizante. Es por ello que se emplea en aplicaciones en las que el nylon desliza contra un metal, tales como cojinetes, manguitos, etc.
- **Grafito.** Los polvos de grafito presentan una baja fricción, soportando altas temperaturas por lo que se emplean en la lubricación de partes metálicas en un régimen de lubricación límite. Su estructura en capas facilita el deslizamiento, dando lugar a una

fricción muy baja, especialmente en ambientes acuosos. Esto hace del grafito un excelente aditivo en aplicaciones que transcurren bajo el agua, como los contadores de agua, válvulas marinas, etc. Los coeficientes de fricción y desgaste disminuyen alcanzando valores intermedios entre el del material base y los obtenidos cuando se añaden PTFE/siliconas.

- **Fibra de poliaramida.** Esta fibra es un polímero cristal líquido, y es conocida comercialmente con el nombre de Kevlar®. Es más blanda y menos abrasiva que las fibras de vidrio o de carbono. Se emplean en un 15% en peso, reduciendo de forma drástica el factor de desgaste. Usada en conjunción con PTFE la disminución del coeficiente de desgaste y de rozamiento es aún mayor. La principal ventaja del refuerzo con la fibra de aramida se presenta en desgaste frente a materiales blandos como el latón, aluminio o bronce. Este descenso se produce por disminución de las partículas abrasivas de metal desgastado.
- **Fibra de carbono.** Mejora las propiedades mecánicas y estabilidad térmica. Además, incrementa la conductividad térmica y eléctrica. Puesto que el límite PV de un termo plástico está directamente relacionado con la conductividad térmica y la resistencia al *creep*, se produce un incremento de los límites de operación del compuesto. Los coeficientes de fricción resultan también menores. Con contenidos entre el 10-15% o mayores la conductividad eléctrica de estas fibras hacen que se disipe la corriente electrostática. Los refuerzos de fibra de carbono mejoran la resistencia al desgaste del polímero, actuando en mayor grado con respecto a la fibra de vidrio.
- **Fibra de vidrio.** Mejora las propiedades mecánicas y térmicas del polímero base, lo que incrementa el límite presión por velocidad (PV). Sin embargo, se incrementa el coeficiente de fricción y desgaste, los cuales pueden ser mejorados mediante la adición de lubricantes como el PTFE o siliconas.
- **Cristales líquidos.** La adición de determinados cristales líquidos puede disminuir el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en polímeros [10-12]. Se ha comprobado el efecto lubricante de ciertos cristales líquidos como el 4,4'-dibutilazobenceno sobre polímeros tales como poliestireno y estireno-acrilonitrilo en ensayos tribológicos tanto en ausencia de desgaste como en ensayos punzón sobre disco, contra aceros AISI 316L y AISI 52100.
- **Líquidos iónicos.** Se han utilizado líquidos iónicos como aditivos lubricantes internos de polímeros [13-17]. En polímeros termoestables [18], se ha estudiado el efecto de la concentración del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio sobre las propiedades tribológicas de nuevas dispersiones de resina epoxi. Conforme aumenta el porcentaje en peso de LI en la matriz de resina se aprecia una disminución tanto del coeficiente de fricción como del factor de desgaste. En polímeros termoplásticos como

PS y PA6 también se han utilizado como aditivos lubricantes internos y para lubricación externa en distintos contactos polímero-metal [16].

#### 1.1.4.2. Nanoaditivos

Se entiende por nanoaditivo todo material o estructura en el que al menos una de sus dimensiones sea inferior a 100 nm [19-20]. Esta definición no es fruto de una elección arbitraria, sino más bien está basada en principios bien establecidos que gobiernan el comportamiento del material. En concreto, dentro de la escala en estudio, entran en juego las interacciones intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals y las atracciones electrostáticas, cuyo rango de acción comprende desde unos angstroms, hasta escasos nanómetros. En el momento en el que el rango de los materiales es del orden del alcance de las fuerzas, se presenta una gran proporción de moléculas o átomos superficiales en el seno del material. De esta manera surgen propiedades únicas cuando en el seno de un material se introducen nanoaditivos con gran superficie específica.

De especial importancia son las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, ya que algunas nanopartículas poseen propiedades electrónicas únicas [21-22]. También son de interés las propiedades mecánicas, dado por un lado la alta resistencia teórica de algunas de las nanoestructuras, y la creación de una interfase nanoaditivo–matriz con propiedades mejoradas, que en el caso de una correcta dispersión de nanopartículas en matriz polimérica, pueden ocupar todo el espacio del material para muy bajas proporciones de adición [23]. Otras propiedades únicas que otorgan los aditivos de escala nanométrica son propiedades antimicrobianas y propiedades barrera a los gases. En la Tabla 1.4 se resumen algunas de las propiedades que proporcionan los nanoaditivos cuando se utilizan en recubrimientos.

Tabla 1.4. Nanoaditivos y propiedades que aportan

Propiedad	Nanoaditivos utilizados
Acción antimicrobiana	CuO, TiO <sub>2</sub> , ZnO, Ag
Anticorrosión	Nanoarcillas, Bohemita
Barrera a los gases	Nanoarcillas
Conductividad eléctrica	ITO, ATO, SnO <sub>2</sub> , nanotubos
Retardo a llama	Nanoarcillas
Absorción/reflexión IR	ITO, ATO, TiO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Resistencia mecánica, rayado	ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fotocatálisis, autolimpieza	TiO <sub>2</sub> , ZnO
Estabilidad UV	TiO <sub>2</sub> , ZnO, BaSO <sub>4</sub> , CeO <sub>2</sub>

## 1.2. NANOTUBOS DE CARBONO

### 1.2.1. Introducción

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC), y el estudio posterior realizado por Iijima en 1991 [24], es considerado como uno de los grandes avances en la Ciencia de los Materiales de los últimos tiempos. Gran cantidad de trabajos y patentes se han desarrollado en

estos años abarcando distintos aspectos y desarrollando nuevas aplicaciones. Pero sin lugar a dudas, donde se ha realizado mayor énfasis ha sido en el estudio, desarrollo y producción de nuevos materiales compuestos utilizando estas nuevas nanofases. La breve historia de los NTC [25], se puede resumir de la siguiente forma:

- 1.959, Roger Bacon obtuvo imágenes de nanotubos de carbono.
- En la década de los 80, Howard Tennant solicitó una patente para un método de obtención de NTC.
- 1.990, Richard Smalley introdujo la idea de que se podrían obtener cilindros de carbono.
- 1.991 Sumio Iijima, investigador del Laboratorio de Investigación NEC descubrió los nanotubos de pared múltiple, y dos años más tarde los de pared simple.

Desde entonces, los estudios teóricos y experimentales en diferentes campos, tales como la mecánica, la óptica y la electrónica se han centrado en sus propiedades físicas y en sus posibles aplicaciones.

### 1.2.2. Estructura[25]

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas que están basadas en la red hexagonal de átomos de carbono unidas mediante enlace covalente y formando una lámina de grafito. Los NTC pueden ser considerados como moléculas individuales, debido a su pequeño tamaño ( $\approx 1\text{nm}$  de diámetro y longitud de  $\approx 1\mu\text{m}$ ).

Estos materiales de carbono, presentan unos valores excepcionales de módulo de elasticidad y baja densidad. Estos son los principales argumentos para su utilización en nuevos materiales compuestos de matriz metálica o polimérica. Sin embargo, son los nanocomposites obtenidos por dispersión de NTC en diferentes matrices poliméricas (termoplásticas y termoestables), los que han generado una mayor atención, debido a la necesidad de obtener materiales extremadamente resistentes y ultraligeros. Por otra parte, surgen nuevos problemas en la obtención del nanocomposite debido a las propiedades inherentes de los NTC. Las principales características de estos nanomateriales vienen determinadas por el aumento del área interfacial y la aglomeración de los NTC. La superficie de contacto entre los NTC y el material de la matriz crece espectacularmente respecto a los rellenos convencionales. Sin embargo, cuanto más pequeños sean los elementos del compuesto que refuerzan, más grande será su superficie interna y de ahí la mayor tendencia a aglomerarse en lugar de dispersarse homogéneamente en la matriz.

Se han propuesto diferentes técnicas para realizar una adecuada dispersión de estas nanofases de carbono en una matriz polimérica. Estos incluyen: mezcla por disolución, utilización de ultrasonidos, coagulación, mezcla por fusión, polimerización, oxidación o funcionalización química de la superficie de los nanotubos. El último objetivo de estos procesos es separar los NTC individuales para obtener una dispersión homogénea a través de toda la matriz, mientras la funcionalización química intenta además, crear adhesión entre los NTC y el polímero, aumentando la efectividad en la transferencia de carga hacia la interfase polímero-NTC.

### 1.2.3. Morfología y tipos

Los nanotubos de carbono pueden considerarse una capa de grafeno, es decir, una red bidimensional de carbonos unidos formando una estructura hexagonal o de panal de abeja, enrollada sobre sí misma formando una estructura tubular. Otras estructuras derivadas del grafeno [26] son los fullerenos y el grafito, tal y como puede observarse en la Figura 1.4. Los nanotubos de carbono suelen tener al menos una estructura hemisférica de fullereno en sus extremos.

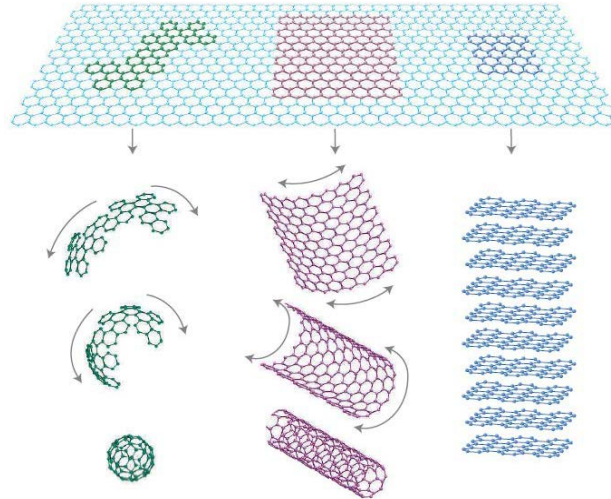


Figura 1.4. Evolución del grafeno en distintas especies grafiticas: fullerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D

Según el ángulo de arrollamiento de los NTC, éstos presentan una estructura atómica en forma de zigzag, en forma de sillón, o con una quiralidad. Para definir la quiralidad se utiliza un esquema de nomenclatura en base a dos coordenadas vectoriales  $n$  y  $m$ , siendo  $n$  el número de carbonos atravesados por el vector  $C_n$ , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 1,3 del anillo hexagonal y  $m$  el número de carbonos atravesados por el vector  $C_m$ , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 5,3. Si  $n = m$ , nos encontramos ante unos nanotubos tipo sillón; si  $m = 0$ , se trata de nanotubos tipo zigzag. En cualquier otro caso tenemos nanotubos denominados quirales, indicando  $(n,m)$  la quiralidad. El vector que define la quiralidad se define como  $C_h$ , y representa la colocación de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del nanotubo. Las tres disposiciones se muestran en la Figura 1.5. La estructura quiral de los nanotubos tiene vital importancia, especialmente en cuanto a que determina sus propiedades electrónicas y térmicas.

Según su morfología, los nanotubos pueden clasificarse en nanotubos de pared simple (SWCNT), cuando consta de una única estructura y nanotubos de pared múltiple (MWCNT), si está constituida por varios tubos anidados.

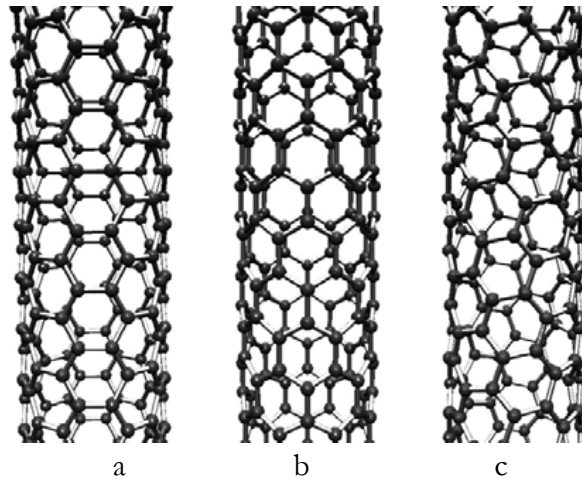


Figura 1.5. Esquema descriptivo de la quiralidad en nanotubos de carbono y representación molecular de los mismos. a) Nanotubo tipo sillón ( $m=n$ ). b) Nanotubo tipo zigzag ( $m,0$ ). c) Nanotubo quiral ( $m,n$ )

### Nanotubos de pared simple (SWCNT).

Hay muchas maneras de enrollar una hoja en un cilindro, dando lugar a los diferentes diámetros y de las estructuras microscópicas de los tubos. Dependiendo de cómo se enrollan las hojas de grafeno, encontramos tres tipos de nanotubos: nanotubos quirales (ver Figura 1.5a); sillón (ver Figura 1.5b); y en zigzag (Figura 1.5c). Los diferentes tipos se explican en términos de la celda unidad de un nanotubo de carbono. Una celda unidad es el más pequeño grupo de átomos que define su estructura. El vector quiral de los nanotubos se define como:

$$\mathbf{Ch} = n\mathbf{A1} + m\mathbf{A2}$$

Siendo:

- **A1** y **A2**: vectores unitarios en la red hexagonal de dos dimensiones.
- $n$  y  $m$ : números enteros que representan las magnitudes de  $A1$  y  $A2$ , respectivamente, comúnmente escrito como  $(n, m)$ .

### Nanotubos de pared múltiple (MWCNT).

Este tipo de nanotubos constan de varias capas de grafito enrollado sobre sí mismas para formar una estructura tubular (Figura 1.7). Hay dos modelos que pueden ser utilizados para describir las estructuras de nanotubos de pared múltiple:

- Modelo de “muñeca rusa” consistente en láminas de grafito que se organizan en cilindros concéntricos.
- Modelo de pergamino, una sola hoja de grafito enrollado en torno a sí mismo, parecido a un rollo de pergamino o un periódico enrollado.

Los nanotubos de doble pared (DWCNT) son el único tipo de MWCNT con la morfología y propiedades similares a los de pared simple (SWCNT), con resistencia química mejorada significativamente.

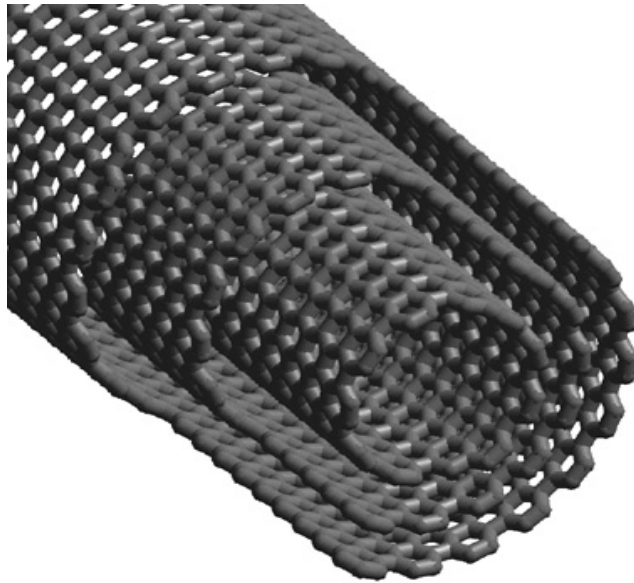


Figura 1.7. Sección de nanotubo de pared múltiple (MWCNT)

#### 1.2.4. Propiedades

En este apartado se describen las propiedades generales más significativas de los nanotubos de carbono [27], que aportan valor añadido a los composites de matriz polimérica con dichas estructuras carbonosas.

##### 1.2.4.1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la estructura molecular del grafeno.

Los enlaces en el plano del grafeno, son enlaces covalentes  $\sigma$ , de mucha mayor energía que los enlaces perpendiculares al plano, enlaces  $\pi$ , de menor energía. Los estudios teóricos iniciales sobre SWCNT [28-30] indican módulos de Young de hasta 5,5 TPa, si bien estudios posteriores sitúan el módulo en torno a 0,8 TPa, que depende del diámetro del nanotubo [31]. Estudios similares para MWCNT indican una resistencia de 1–1,2 TPa [32]. En cuanto a los resultados experimentales, se han encontrado valores de módulo de 0,3 a 1,47 TPa para SWCNT y de 0,3 a 1,8TPa para MWCNT. La gran variedad en los resultados obtenidos se deben a la diferente naturaleza en su procesos de fabricación, a los defectos presentes en los nanotubos y a la dificultad para medir las propiedades mecánicas, especialmente en los SWCNT que siempre aparecen agrupados en haces tras su síntesis. El modo de fallo predominante en los MWCNT es un fenómeno de desenvainamiento entre los nanotubos interiores y los exteriores [33]. En los haces de nanotubos suceden efectos similares antes de la ruptura del haz. Las resistencias máximas obtenidas son superiores a los 50 TPa, y el alargamiento máximo a rotura es de 5,3%.

##### 1.2.4.2. Propiedades térmicas

Es sabido que otras especies alotrópicas del carbono como el diamante y el grafito (en su dirección planar) tienen unas conductividades térmicas muy elevadas. Lo cual plantea de inicio la posibilidad de que los nanotubos de carbono presenten asimismo conductividades elevadas. Berber et al. [34] predijeron teóricamente la conductividad térmica de SWCNT individuales en 6600 W/m·K a temperatura ambiente, mucho mayor que la del diamante. Estudios



experimentales sobre nanotubos individuales, sitúan los valores de conductividad en torno a  $3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  tanto para SWCNT como para MWCNT. Sin embargo, la conductividad del material en bruto es del orden de  $10^0\text{--}10^2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , debido a que el dominio cristalino es muy pequeño, y no se presenta una continuidad semejante a la de los metales conductores como cobre, plata, oro, etc., que presentan conductividades del orden de  $3\cdot 10^2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ .

Además de la alta conductividad que presentan estos nanomateriales, los CNT exhiben una importante estabilidad térmica. En este sentido su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la de que la de otras especies carbonosas como los fullerenos, grafito y el diamante [35]. Estudios en argón no muestran transformación térmica detectable a temperaturas inferiores a  $1000^\circ\text{C}$ , indicando la ausencia de ruptura por pirólisis o cambio de estructura molecular [36].

#### 1.2.4.3. Propiedades eléctricas

El enlace  $\pi$  de la estructura grafitica de los nanotubos, responsable de que el electrón implicado se mueva libremente por la estructura cristalina, proporciona a los nanotubos unas características electrónicas únicas. En el caso de los nanotubos la conductividad depende de la quiralidad. En este sentido, deben coincidir los vectores de onda cuantizados en la dirección del nanotubo, con los vectores de onda que atraviesan los puntos de Fermi, situados en las esquinas de las celdas hexagonales. En concreto un nanotubo de carbono es conductor si  $|n - m| = 3k$  [37,38]. Esta continuidad electrónica también se puede justificar mediante el modelo de enlace de valencia de los sextetos aromáticos de Clar [39], donde sólo en las condiciones anteriormente citadas para los nanotubos metálicos, existe aromaticidad en todos los electrones- $\pi$ , cosa que no sucede para los nanotubos semiconductores. Sin embargo, la curvatura de los nanotubos modifica las energías de enlace  $\pi/\sigma$  y  $\pi^*/\sigma^*$ , de manera que esta relación no se cumple exactamente, dependiendo la conductividad eléctrica de la quiralidad y del diámetro del nanotubo [40-42].

#### 1.2.4.4. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas hacen referencia a la absorción luminosa, fotoluminiscencia y dispersión Raman.

La absorción óptica en los nanotubos de carbono proviene de la transición electrónica entre la banda de conducción y la de valencia, de manera que puede distinguirse el tipo de nanotubo por la frecuencia de la radiación absorbida. Se ha observado una fuerte absorción luminosa en el rango desde el ultravioleta cercano (200 nm) hasta el infrarrojo lejano (200  $\mu\text{m}$ ) de un papel de nanotubos fabricada por CVD [43].

Este fenómeno se debe a la presencia de diversos gaps de energía, por la variedad de quiralidades existentes, y reflexiones entre los nanotubos enmarañados, haciendo un magnífico cuerpo negro.

La fotoluminiscencia es un fenómeno que se produce por la absorción de la luz, generando un estado excitado y la posterior reemisión de luz de menor energía, regresando el material a su estado inicial. La fotoluminiscencia de los SWCNT se polariza a lo largo del eje del tubo permitiendo monitorizar la orientación. La fotoluminiscencia también indica la quiralidad de los nanotubos, así como si hay agrupamiento de los mismos en haces y la influencia de disolventes, surfactantes y aditivos en las propiedades ópticas.

En cuanto a la dispersión Raman, los nanotubos presentan una fuerte respuesta, que además es resonante. Mediante la técnica de espectroscopia Raman, se puede caracterizar la estructura, dispersión y propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono.

#### **1.2.5. Aplicaciones**

Los NTC tienen cada vez un mayor número de aplicaciones. Algunas de las aplicaciones potenciales más importantes son:

##### **Estructuras y mecánica.**

Tienen multitud de aplicaciones, como son:

- Deportes: raquetas de tenis (más resistentes y ligeras), y equipos de golf, entre otros.
- Construcción: los NTC tienen aplicaciones en puentes, ascensores espaciales, y nanomotores. Además, los NTC se pueden utilizar para aumentar la resistencia a la tracción del hormigón, y también en la reducción de daños estructurales por frenar la propagación de grietas. Teniendo en cuenta estas aplicaciones a gran escala de los NTC, el acero utilizado en los puentes de suspensión podría ser reemplazado por este material.

##### **Electrónica.**

Los NTC tienen muchas aplicaciones potenciales en los circuitos de ordenador. Un ejemplo de ello lo encontramos en los dispositivos de memoria, “Nano-RAM” (NRAM), los cuales han sido propuestos como sustitutos de las “DRAM” que es el dispositivo de memoria más utilizado en los equipos informáticos de hoy. Las “NRAM” son concebidas para superar el problema de límite de tamaño mínimo, ya que por debajo de ese tamaño, la tradicional “DRAM” no puede ser leída. Por otra parte, la “NRAM” es una forma de memoria no volátil, que conserva su memoria una vez que se deja de aplicar corriente.

Los NTC, también podrían ser utilizados para la construcción de transistores de efecto campo (CNTFET), siendo los diodos fabricados con nanotubos de diferentes propiedades eléctricas.

Otra de las aplicaciones que se le puede dar a los NTC es la mejora de la eficiencia de células solares. Estos materiales podrían actuar como una película conductora transparente para permitir que la luz pase a las capas activas y generar corriente.

En la actualidad, el principal obstáculo para el empleo de los NTC en el campo de la electrónica es la falta de control sobre la “quiralidad”.

##### **Química.**

Para aprovechar las propiedades químicas de los NCT, existe una gran cantidad de líneas de investigación actualmente en curso. Por ejemplo los NTC se podrían utilizar para filtrar el dióxido de carbono de las emisiones de las centrales eléctricas, reduciendo así la contaminación del aire. También se han desarrollado membranas de nanotubos para la filtración del agua contaminada.

Además se ha conseguido desarrollar un material formado por fibras de nanotubos de carbono denominado “buckypaper”, que es más fuerte que el acero y más duro que los diamantes. Tiene

aplicaciones potenciales como material de construcción para los vehículos aeroespaciales del futuro, chalecos antibalas y la próxima generación de componentes de electrónica.

#### **1.2.6. Nanotubos de carbono en matriz polimérica**

Las propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono han despertado un gran interés en la última década [44-46]. Además de presentar alta flexibilidad y baja densidad, estos NTC presentan una combinación de propiedades mecánicas y eléctricas que les hace ideales como agentes de refuerzo de polímeros en una serie de aplicaciones.

Estos nanocomposites de polímero reforzados con NTC aparecen descritos por primera vez en 1994 por Ajayan et al. [47]. Desde entonces, se han publicado numerosos artículos dedicados a la preparación y estudio de las propiedades mecánicas y/o eléctricas de los nuevos polímeros fabricados. Destaca la concienzuda revisión bibliográfica realizada por Spitalsky et al. [48], donde se revisa el estado actual de la investigación de nanocomposites de matriz polimérica modificados con nanotubos de carbono.

En el artículo, hacen una revisión de las técnicas empleadas para aumentar la afinidad química con las matrices de polímeros y de los métodos empleados en su fabricación. Analizan además las propiedades mecánicas y eléctricas de toda una serie de nanocomposites con distintos contenidos de nanotubos de carbono en una variedad de matrices.

### **1.3. LÍQUIDO IÓNICO**

#### **1.3.1. Introducción**

Los líquidos iónicos (LI) [48-49] se han conocido desde que en 1914 se obtuviera el nitrato de etilamonio que es líquido a temperatura ambiente. Desde el 1940 se han utilizado líquidos iónicos derivados del cloruro de aluminio en procesos de deposición electrolítica a alta temperatura. En los años 1970 se desarrollaron intencionadamente nuevos líquidos iónicos para su uso en baterías de cabezas nucleares. Hasta entonces, las baterías utilizaban sales fundidas con altos puntos de fusión, que resultaban muy corrosivas para los materiales con los que entraban en contacto, de ahí la necesidad de desarrollar nuevas sales que permaneciesen líquidas a temperaturas más bajas. De esta manera comenzó el interés científico y tecnológico por los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión (generalmente  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Aquellos que presentan puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente son los que presentan mayor interés en la mayoría de las aplicaciones.

La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente.

Estas sales están formadas por cationes orgánicos que contienen nitrógeno (como en el caso de los derivados de imidazolio, alquilamonio, piridinio, etc.) o fósforo (alquifosfonio).

Los aniones pueden ser orgánicos con nitrógeno, fósforo o azufre, o inorgánicos (tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, etc.).

Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de  $10^{18}$ . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil,

pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

A causa de su extremadamente baja volatilidad, se dice que los líquidos iónicos son disolventes verdes [50], en contraste con los disolventes orgánicos volátiles convencionales.

Además de su uso como disolventes en procesos químicos y como catalizadores en numerosas reacciones de interés industrial, los líquidos iónicos se están utilizando de forma creciente en nuevas aplicaciones de ingeniería [51]. Entre las que están recibiendo mayor atención se encuentran las siguientes:

- Fluidos de transferencia de calor para almacenamiento de energía solar.
- Fluidos de separación de mezclas azeotrópicas.
- Lubricantes de contactos metal-metal y cerámico-metal.
- Nuevos materiales:
  - a) Electrolitos para la industria electroquímica.
  - b) Cristales líquidos.
  - c) Membranas con líquidos iónicos soportados para reactores, sensores y procesos de separación.
  - d) Aditivos para cromatografía gaseosa, cromatografía líquida y electroforesis.
  - e) Plastificantes.
  - f) Dispersantes y tensioactivos.
  - g) Fluidos para electropulido.

En la actualidad, se están realizando continuos esfuerzos para desarrollar procesos que permitan abaratar los costes [52]. En este sentido cabe señalar que aunque inicialmente su coste era alto, en la actualidad ya compiten con otros aditivos lubricantes como los perfluoropoliéteres (PFPEs).

### **1.3.2. Propiedades**

Las propiedades de los líquidos iónicos que han hecho que se utilicen en lubricación son, además de su estabilidad térmica y su bajo punto de fusión, las siguientes:

- Volatilidad despreciable.
- Inflamabilidad nula.
- Miscibilidad con compuestos orgánicos y con agua.
- Alta polaridad. En efecto, su naturaleza iónica hace que sus moléculas puedan orientarse y ser adsorbidas por las superficies en deslizamiento.
- Capacidad para dar lugar a reacciones triboquímicas. La presencia de elementos como Boro, Nitrógeno, Fósforo o Flúor en su formulación hace que puedan formarse tribocapas protectoras que contengan fluoruros, fosfatos, óxidos e incluso nitruros y boruros.

Los líquidos iónicos son fluidos nanoestructurados con dominios polares y no polares, que los convierten en compuestos capaces de interaccionar tanto con superficies metálicas como con cerámicas y polímeros. Todas estas características son las que los convierten en potenciales

lubricantes capaces de competir con los aceites minerales, los lubricantes sintéticos o los derivados fluorados, e incluso con lubricantes sólidos.

Desde que en 2001 se describiera por primera vez el uso de líquidos iónicos en lubricación, el número de artículos publicados se ha incrementado sin cesar con la incorporación de nuevos grupos de investigación.

Además existen otras propiedades favorables de los líquidos iónicos como:

- Bajo punto de fusión.
- Elevada estabilidad térmica y química.
- Elevada conductividad iónica.
- Alta conductividad térmica.
- Alta capacidad calorífica.
- Amplia ventana de potencial electroquímico.

### 1.3.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la ingeniería

Los primeros líquidos iónicos fueron sintetizados con fines electroquímicos para utilizarlos en baterías, ya que se caracterizan, como hemos mencionado anteriormente, por tener un amplio rango de estabilidad electroquímica, altas conductividades eléctrica y térmica, alta estabilidad térmica y un punto de fusión relativamente bajo. La constatación posterior de que éstos presentaban una gran utilidad como medios de reacción tanto en procesos químicos como bioquímicos, suscitó un interés creciente, consolidando su estudio y potenciando el desarrollo de nuevos líquidos iónicos. Debido a su extremadamente baja volatilidad, se conoce a los líquidos iónicos como materiales “verdes”. En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales “verdes” [53]:

- **Sistemas de energía solar.** La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares, debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.
- **Industria electroquímica.** La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4V y  $10\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectivamente) de los LI, así como el amplio rango de líquidos y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc.
- **Cristales líquidos.** Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI.

- **Membranas líquidas soportadas (SLM).** Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.
- **Química analítica.** Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.
- **Plastificantes.** La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).
- **Dispersantes y tensioactivos.** En general, se han utilizado LI “noconvencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.
- **Biosensores.** Se ha demostrado recientemente que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.
- **Combustible para reactores de uso espacial.** La naturaleza de los LI está siendo investigada para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.
- **Mineralogía.** La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.
- **Lubricantes.** Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En este sentido, se han utilizado como lubricantes de contactos metal-metal, metalcerámico y metal-polímero, así como aditivos autolubricantes de polímeros.
- **Otras.** Existen otras aplicaciones de los LI, como por ejemplo, el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos.

Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de “BASF” [54]; en procesos de fase líquida de “Eastman Chemical” y en un proyecto de baterías de “Degussa”.

Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos [54-57] para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.

- Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos, ya que estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los LI son de verdad “verdes”: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria [55,58,59], para determinar los peligros ecotoxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos [53,60,61] trabajan en el reciclaje y tratamiento de los residuos producidos por los LI.

#### **1.3.3.1. Líquidos iónicos como agentes modificadores de nanotubos de carbono en tribología de polímeros**

Recientemente han aparecido estudios acerca de la modificación de la superficie de los nanotubos con líquidos iónicos para su uso en tribología [62-64], así como de dispersiones de nanotubos en líquidos iónicos [65-67], todos ellos con buenos resultados desde el punto de vista de la fricción y el desgaste.

#### **1.3.3.2. Líquidos iónicos en nanotecnología**

Las líneas que muestran un mayor interés en la actualidad son las que están comenzando a utilizar las características únicas de los líquidos iónicos para el desarrollo de nuevas nanoestructuras mixtas inorgánica/orgánica y nuevos materiales nanoestructurados [68].

Entre las mismas destacan el desarrollo de nuevos actuadores [69], catalizadores [70], desarrollo de disolventes para electrodeposiciones de metales y semiconductores [71], materiales anticorrosión [72-74], recubrimiento de materiales [76], células solares fotovoltaicas [77], apantallamiento electromagnético para transductores ópticos [78] y por supuesto las aplicaciones en lubricación y tribología.

### **1.4. TRIBOLOGÍA DE POLÍMEROS**

La tribología (del griego “tribos”: frotar o rozar) es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación que tienen lugar durante el contacto entre superficies sólidas en movimiento.

Para entender la tribología se requiere de conocimientos de física, de química y de la tecnología de materiales. Las tareas del especialista en tribología (tribólogo) son las de reducir la fricción y desgaste para conservar y reducir energía, lograr movimientos más rápidos y precisos, incrementar la productividad y reducir el mantenimiento.

Ya que los polímeros son materiales con comportamiento realmente complejo de definir, la tribología en polímeros es una materia que no está totalmente desarrollada.

La inmensa mayoría de los polímeros no se desarrollaron inicialmente para aplicaciones tribológicas y, por tanto, no se suele considerar prioritario que presenten una elevada resistencia al desgaste. Al contrario, la superficie de los polímeros suele experimentar un daño severo y una tasa de desgaste elevada en su deslizamiento contra materiales más duros [79].

Sin embargo, los polímeros se comportan mejor cuando deslizan contra metales que cuando lo hacen contra sí mismos. Esto es debido al mecanismo por el cual se forma una capa de

transferencia del polímero al metal que puede tener un efecto autolubricante. Los factores que afectan a las propiedades tribológicas de los polímeros [80], son:

- Estructura y posición de macromoléculas sobre la superficie.
- Grado de cristalinidad.
- Tipo de polímero.
- Orientación de las cadenas poliméricas provocado por el proceso de fabricación (compresión y extrusión-inyección).

#### **1.4.1. Fricción de polímeros contra metales**

##### **1.4.1.1. Coeficiente de fricción**

La fricción se puede definir como la resistencia al movimiento relativo entre dos cuerpos que están en contacto [81]. Para que uno de los cuerpos se mueva con respecto al otro se necesita una fuerza tangencial al movimiento. La relación entre esta fuerza  $F$  y la fuerza normal  $N$  se conoce como coeficiente de fricción y se representa por la letra  $f$ .

$$f = \frac{F}{N}$$

Podemos distinguir dos coeficientes de fricción, el estático, que representa la fricción que se opone al inicio del movimiento y el dinámico, que representa la relación entre la fuerza tangencial necesaria para mantener el movimiento relativo entre las superficies y la fuerza total normal aplicada entre las superficies una vez iniciado el movimiento.

##### **1.4.1.2. Área real de contacto**

Cuando dos superficies se aproximan, sus asperezas superficiales de mayor altura entran en contacto. Al incrementarse la carga, los nuevos pares de asperezas de menor altura entran en contacto en determinados puntos. La suma de las áreas de estos puntos de contacto se denomina área real de contacto (ARC). En el caso de los polímeros, deben tenerse en cuenta otras variables además de la carga, como son la velocidad y la temperatura. Los efectos de ambas variables sobre la fricción de los polímeros se consideran similares. En general, la ARC disminuye con el incremento de la diferencia de temperatura entre dos cuerpos en contacto.

Sin embargo, para materiales cuyo comportamiento mecánico depende de la temperatura, como es el caso de los polímeros, cuyo módulo de elasticidad disminuye con el incremento de la temperatura, la disminución del ARC se puede ver compensada por el incremento debido a la pérdida de resistencia mecánica.

##### **1.4.1.3. Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción**

La primera ley de la fricción establece que la fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada.

Los resultados experimentales demuestran que esta ley es válida sólo para algunos polímeros bajo ciertas condiciones (Tabla 1.5) [82]. Así, el coeficiente de fricción contra bolas de acero de 6,5 mm de radio, permanece prácticamente constante bajo cargas normales en el rango entre 2 y 100 N para polímeros como PTFE, PMMA, PVC, PE y nylon.

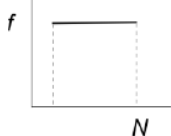
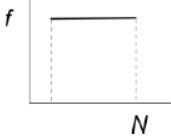
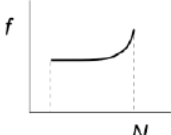
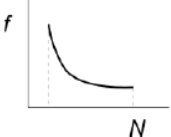
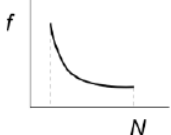
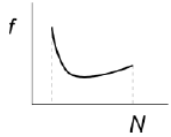


En el rango de cargas moderadas, entre 0,02 y 1 N, los coeficientes de fricción disminuyen al incrementarse la carga aplicada. Este comportamiento puede explicarse por la deformación elástica de las asperezas superficiales. De hecho, resulta interesante destacar que en el caso de los elastómeros se obtiene un resultado similar debido a su deformación elástica.

En el otro extremo, bajo cargas elevadas, los coeficientes de fricción aumentan con el incremento de la carga. Esto se suele explicar por la deformación plástica de las asperezas en el contacto.

Por tanto, el coeficiente de fricción de los polímeros en función de la carga presenta un mínimo que corresponde a la transición del comportamiento elástico al plástico. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en función de la carga, puede variar la temperatura de transición viscoelástica del polímero, modificando así el mecanismo de fricción.

**Tabla 1.5. Efecto de la carga en el coeficiente de fricción**

Materiales	Carga	Variación del coeficiente de fricción ( $f$ ) con la carga (N)
Acero–Polímero (PTFE, PCTFE, PVC, PVDC, PE)	2–15 N	
Acero–Polímero (PTFE, PE, PMMA, PC)	10–40 N	
Acero–Polímero (PTFE, PE, PMMA, PVC, Nylon)	10–100 N	
Acero–Polímero (PTFE, PE, Nylon)	—	
Acero–Elastómero	Análisis teórico	
Acero–Elastómero	Análisis teórico	

#### 1.4.1.4. Efecto de la velocidad

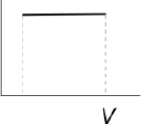
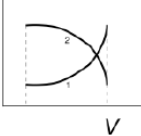
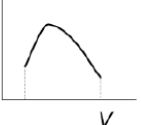
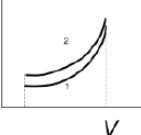
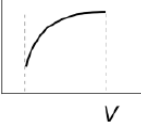
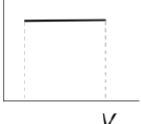
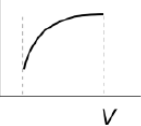
El coeficiente de fricción es independiente de la velocidad, siempre que la temperatura de contacto apenas se modifique [82].

De los resultados experimentales que se muestran en la Tabla 1.6, se desprende que la fricción es independiente de la velocidad sólo en un rango limitado de velocidades (0,01– 1,0 cm/s) para PTFE, PE, PMMA y PC. Sin embargo, en la mayoría de los casos se obtienen relaciones de velocidad frente a coeficiente de fricción muy complejas, que se asocian al comportamiento viscoelástico de los polímeros. Así, a velocidades bajas, la resistencia al flujo viscoso en la zona de contacto se incrementa con el aumento de velocidad.

Para velocidades altas, prevalece el contacto elástico, y como consecuencia, la fricción apenas varía o disminuye ligeramente con el aumento de velocidad. Por otra parte, la duración del contacto a alta velocidad es limitada en el tiempo, lo que también contribuye a la disminución del coeficiente de fricción.

Para velocidades intermedias, todos los factores antes expuestos entran en competición, dando lugar a un máximo de fricción para una cierta velocidad que depende del módulo de relajación de cada polímero.

**Tabla 1.6. Efecto de la velocidad de deslizamiento en el coeficiente de fricción**

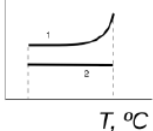
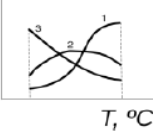
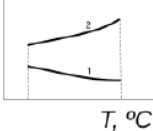
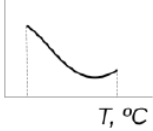
Materiales	Velocidad de deslizamiento	Variación del coeficiente de fricción (f) con la velocidad (v)
Acero–Polímero (PTFE, PE, PMMA, PC)	0,01–1,0 cm/s	
Polímero–Polímero (1=Nylon, 2=PC)	4–183 cm/s	
Acero–Polímero (PET)	10 <sup>-5</sup> –10 cm/s	
Acero–Polímero (1=PTFE; 2=Nylon)	0,1–10 cm/s	
Acero–Polímero (PTFE)	1,1–180 cm/s	
Polímero–Polímero (fibras)	1,5 cm/s	
Acero–Elastómero	Análisis teórico	

La relación fricción–velocidad que se obtenga en cada caso dependerá finalmente de la temperatura a la que se realice el ensayo. Si la temperatura está próxima a la de transición vítrea del polímero, es decir, cuando existe una elevada movilidad de los segmentos moleculares del polímero, la velocidad de deslizamiento tiene una pronunciada influencia sobre la fricción, mientras que a temperaturas bajas (con los segmentos de las cadenas del polímero inmóviles) la fricción apenas varía con la velocidad.

#### 1.4.1.5. Efecto de la temperatura

La naturaleza viscoelástica de los polímeros los hace muy sensibles al calentamiento por fricción. Como es sabido, la fricción es un proceso de disipación en el que la energía mecánica se convierte en calor (hasta en un 90–95%, según los datos experimentales) [82]. En la Tabla 1.7 se recogen algunos patrones de variación de la fricción con la temperatura para distintos polímeros, en particular termoplásticos amorfos y elastómeros, aunque se han descrito resultados similares para polímeros cristalinos.

Tabla 1.7. Efecto de la temperatura en el coeficiente de fricción

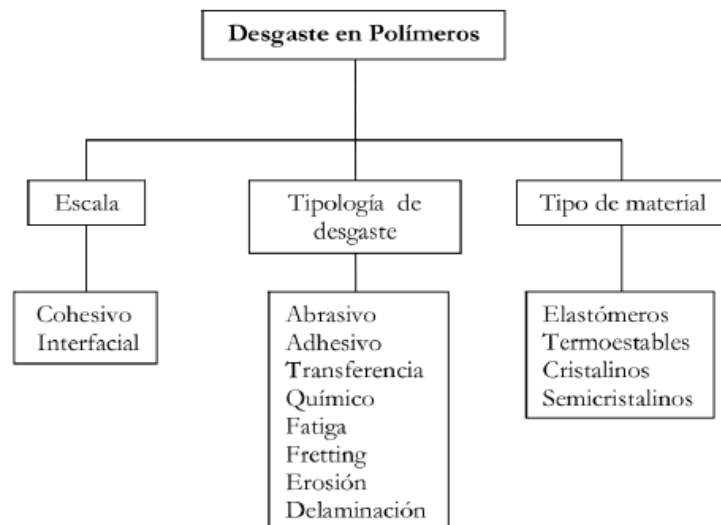
Materiales	Temperatura de ensayo	Variación del coeficiente de fricción ( $f$ ) con la temperatura ( $T$ )
Acero–Polímero (1=PS; 2=PTFE)	20–80 °C	
Acero–Polímero (1 y 2 =PCTFE, 3=PP, 1 $v=3,5 \cdot 10^{-5}$ cm/s, 2 y 3 $v=3,5 \cdot 10^{-2}$ cm/s)	-50–150 °C	
Acero–Polímero (1=PE; 2=PTFE)	-40–20 °C	
Acero–Elastómero	20–200 °C	

#### 1.4.2. Desgaste en polímeros

Cuando dos cuerpos deslizan rozando uno contra otro bajo la influencia de una fuerza, la superficie del cuerpo más blando pierde su cohesión mecánica y se desprenden restos a partir de la zona de contacto, apareciendo un daño por desgaste o rayado. La utilización práctica de los polímeros exige minimizar la pérdida de material por desgaste hasta hacerla prácticamente cero, lo cual es muy difícil hablando de polímeros, puesto que son muy sensibles al rayado y al desgaste que exhiben en varios modos de deformación, de los cuales los más comunes son el desgaste por abrasión, el desgaste por adhesión y el desgaste por fatiga.

Briscoe [83] resumió el complejo problema de la clasificación del desgaste de los polímeros en el esquema de la Figura 1.8, según la escala, la fenomenología del proceso de desgaste o la respuesta del material.

Un factor importante en el buen comportamiento frente al desgaste de muchos polímeros, es la formación de una película de transferencia (tribocapa) que resulta beneficiosa en el par polímero–metal y polímero–cerámico. En estos casos, el uso de un lubricante puede resultar en un incremento del desgaste como resultado del efecto adverso sobre la formación de estas películas. Consecuentemente, la lubricación adicional no es deseable. Por todo esto y por el hecho de que el par tribológico con polímero tiende a coeficientes de fricción más bajos que en el caso de los metales o cerámicos, a muchos polímeros se les considera autolubricados.



**Figura 1.8. Clasificación del desgaste en polímeros**

Para incrementar este comportamiento y proporcionar un grado de mejora frente al desgaste, se suelen incorporar aditivos (PTFE, disulfuro de molibdeno, grafito, etc.) al polímero base. Para los casos donde los polímeros no forman una película beneficiosa, se puede observar una mejoría si añadimos un lubricante. Aunque la energía superficial de los plásticos es menor que en el caso de los metales y cerámicas, las mejoras obtenidas con la adición de un lubricante no son demasiado importantes, si las comparamos con otras aplicaciones donde no se utilizan polímeros.

Debido a la baja dureza de los polímeros, sus aplicaciones en situaciones donde hay desgaste están restringidas a aquellas en las cuales las presiones de contacto son bajas. Para incrementar esta capacidad, se recurre a los reforzantes que además dan una mayor estabilidad estructural.

En polímeros procesados por moldeo, se observa una característica película o capa superficial. Esta película puede estar compuesta de distintas fases, diferentes del resto del polímero. Por ejemplo, si se emplea un reforzante, éste podría encontrarse en esta capa superficial, o si se han utilizado distintos reforzantes o aditivos, pueden estar en concentración distinta del resto del polímero. En general, si esta película desaparece, hay una transición en el comportamiento frente al desgaste. En ciertas aplicaciones sensibles a pequeños grados de desgaste, los efectos asociados con estas películas pueden tener una gran influencia, por ejemplo, en el período de

desgaste inestable o “break-in” aumentando el efecto sobre el desgaste. La vida de la película puede representar un gran porcentaje de la vida total [81].

Los mecanismos de desgaste más comunes en polímeros se pueden reducir a tres: adhesión, abrasión y fatiga.

- En el mecanismo por adhesión se forma una película que se transfiere del material más blando (polímero) al más duro (metal).
- En el desgaste abrasivo se produce un efecto de corte o arado en la superficie del polímero por parte de las asperezas o partículas duras.
- Por último, cuando los polímeros se someten a un gran número de ciclos de deslizamiento, puede aparecer un mecanismo de desgaste por fatiga mediante propagación de grietas.

#### **1.4.3. Resistencia al rayado**

Uno de los tipos de daño superficial al que son más susceptibles los polímeros es el rayado y el desgaste abrasivo. La bibliografía sobre rayado (*scratching*) indica que sólo muy recientemente se ha utilizado esta técnica de ensayo para evaluar dureza, deformación superficial y desgaste de polímeros [84-87]. En los ensayos de rayado, un indentador duro aplica una carga y se desplaza sobre el material generando una huella.

En el esquema de la Figura 1.9 se representa la respuesta de los polímeros al indentador. Si el material es dúctil (Figura 1.9a), se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador.

En el caso de la figura 1.9b, el material muestra tanto deformación dúctil como fractura frágil, de manera que la acumulación de material deformado plásticamente es menor. En este caso pueden aparecer grietas en la superficie o bajo la misma. La forma y dirección de propagación de las grietas dependerá del material y de los puntos de máxima acumulación de tensiones.

Una respuesta totalmente frágil como la representada en la Figura 1.9c, se ha observado exclusivamente en materiales cerámicos y vidrios. En el caso de los elastómeros (Figura 1.9d) el flujo viscoso del material provoca la aparición de bordes deformados y partículas de desgaste.

Además del ángulo de cono del indentador, las principales variables que influyen sobre la respuesta del material son:

- Carga normal y profundidad de penetración.
- Velocidad de deslizamiento.
- Lubricación en la interfase.

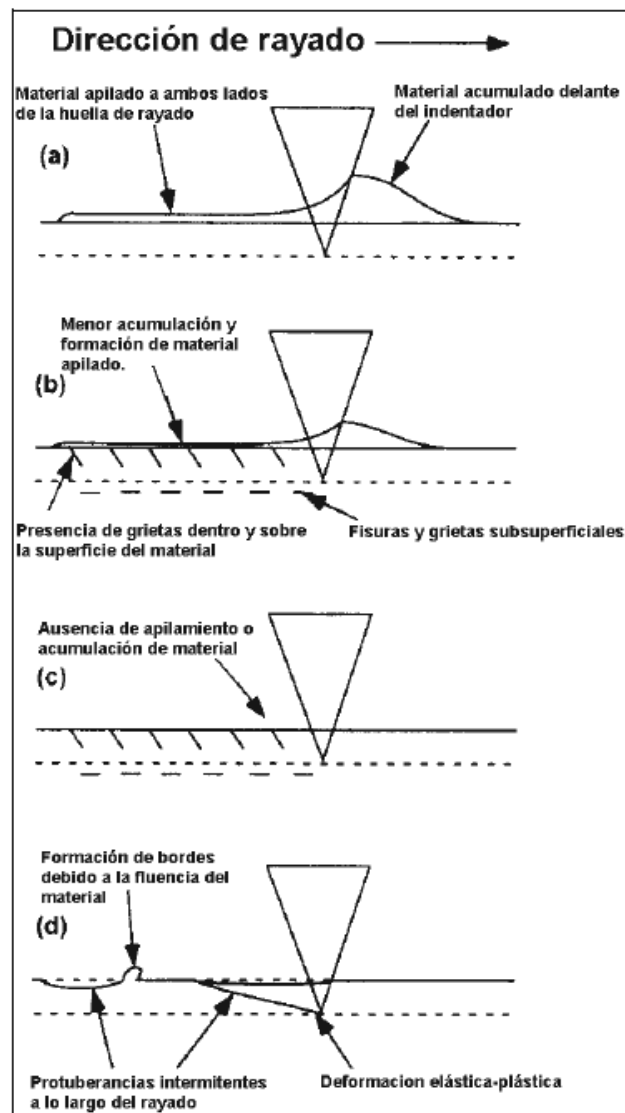


Figura 1.9. Esquema del ensayo de rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador

#### 1.4.3.1. Norma ASTM D 7027

Esta norma es un método de prueba estándar para la evaluación de la resistencia al rayado de revestimientos poliméricos y plásticos empleando una máquina de rayado. En ella, se describe un procedimiento de laboratorio utilizando una máquina para producir y cuantificar los daños superficiales en un material bajo condiciones controladas. Este método de ensayo es capaz de caracterizar la resistencia a rayado de los polímeros midiendo numerosos parámetros del material. [88]

#### Resumen del método

Existen dos tipos de pruebas básicas:

- Prueba tipo A: se aplica, sobre la superficie de la muestra, una carga que se incrementa de 2 a 50N  $\pm$  0,1N en una distancia de 0,1m  $\pm$  0,0005m a una velocidad constante de 0,1m/s  $\pm$  0,0005m/s de promedio.

- Prueba tipo B: se aplica sobre la superficie de la muestra una carga constante de  $30\text{N} \pm 0,1\text{N}$  en una distancia de  $0,1\text{m} \pm 0,0005\text{m}$ , a una velocidad constante de  $0,1\text{m/s} \pm 0,0005\text{m/s}$  de media.

La superficie rayada puede ser inspeccionada utilizando herramientas de evaluación para estudiar los daños en la superficie. La medición de la anchura y de la profundidad también se emplea a la hora de cuantificar la resistencia al rayado.

El coeficiente de fricción se puede calcular para la caracterización de materiales mediante la fuerza de fricción y la carga normal aplicados en las pruebas.

### Aplicaciones del ensayo

Estas pruebas se realizan sobre muestras de materiales con una serie de fines:

- Evaluar la resistencia al rayado de un material determinado.
- Clasificar la resistencia relativa de diferentes materiales.
- Determinar el coeficiente de fricción de los materiales.

Además, en esta norma se introduce un parámetro adimensional denominado dureza al rayado ( $H_s$ ) y que se define de la siguiente forma:

$$H_s = \frac{4 \cdot q \cdot P}{\pi \cdot W_2}$$

Siendo:

- P: carga normal aplicada en Newtons (N).
- w: anchura de la huella en milímetros (mm).
- q: parámetro adimensional, ( $1 < q < 2$ ) que depende del grado de recuperación elástica del polímero durante el rayado. La recuperación elástica completa implica  $q=1$ , mientras que si no hay recuperación  $q=2$ .

#### 1.4.4. Tribología de nanocomposites con nanotubos de carbono

En los últimos 25 años ha surgido un gran interés por el desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz polimérica, con la adición de refuerzos de tamaño nanométrico. Estos nuevos materiales, representan la línea de trabajo y desarrollo más importante en el campo de la Ciencia e Ingeniería de Polímeros, avalada por la aparición de un gran número de artículos científicos y patentes.

Las propiedades únicas de las nanoestructuras de los nanotubos de carbono pueden mejorar considerablemente las prestaciones de los polímeros, aunque el incremento de la resistencia mecánica no siempre va acompañado de una mejora en las prestaciones tribológicas. Existe un interés creciente en el desarrollo de polímeros y nanocomposites con mejores prestaciones tribológicas y estabilidad superficial mejorada. En una revisión relativamente reciente, A. Dasari et al. [89], concluyeron que se precisaban nuevas contribuciones significativas al conocimiento del comportamiento tribológico de polímeros reforzados por nanotubos de carbono.

La estructura de enlace atómico de los nanotubos, con una superficie exenta de átomos libres los convierte en buenos lubricantes sólidos, con un coeficiente de fricción tan bajo como 0,01

contra diamante [90]. Sin embargo, los resultados del comportamiento tribológico de polímeros reforzados por nanotubos de carbono, no son siempre satisfactorios y, en algunos casos, conducen a conclusiones contradictorias.

#### 1.4.5. Antecedentes del presente trabajo

Entre los distintos estudios realizados al respecto, cabe destacar el realizado por el grupo de Ciencia de Materiales de la UPCT [91] donde se analiza el comportamiento de un aditivo lubricante interno-cristal líquido (CL) sobre varios polímeros, como son PS, SAN y PA6.

Para conocer los mecanismos de deformación de PS en función de la carga, se realizaron ensayos de un solo rayado bajo cargas crecientes observándose las huellas de rayado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Figura 1.10 muestra las micrografías electrónicas de las huellas de rayado sobre PS bajo 2,5N (Figura 1.10a), 5N (Figura 1.10b) y 10N (Figura 1.10c). Bajo 2,5 N se advierte un mecanismo de *crazing*, formación de grietas transversales al sentido de deslizamiento del indentador y paralelas entre sí.

El fenómeno de *crazing* así como los principales mecanismos moleculares que intervienen han sido ampliamente descritos, concluyendo que el fenómeno de *crazing* es típico de polímeros amorfos o cristalinos con un comportamiento frágil, mientras que no lo presentan polímeros semicristalinos con un comportamiento tenaz.

La Figura 1.9b, para una carga aplicada de 5 N, muestra la formación de partículas en el extremo del surco y también algunas de las grietas que se convierten en los orígenes de arranque de partículas. Bajo una carga de 10 N (Figura 1.10c) se pueden apreciar las dramáticas consecuencias de la fragilidad del material que conducen a un mecanismo de arranque de viruta semejante al mecanizado de metales.

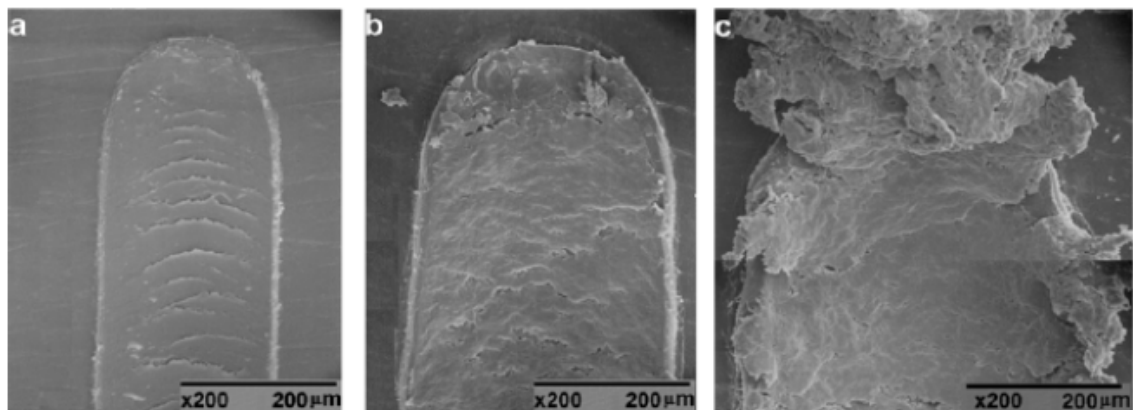


Figura 1.10. Imágenes SEM mostrando la influencia de la carga normal aplicada sobre PS después de un solo rayado: a) 2,5 N; b) 5 N; c) 10 N

Se puede observar como ninguna de las grietas se propaga en línea recta y cómo finalmente se desprenden las partículas de desgaste. Este fenómeno de agrietamiento se ha observado con anterioridad.



A continuación se realizaron ensayos de multirayado manteniendo la carga constante, para varios polímeros puros. En la Figura 1.11 se muestra la profundidad residual en función del número de rayados bajo una carga constante de 5 N.

Los ensayos de multirayado dan lugar a una dependencia asintótica de la profundidad residual con respecto al número de rayados. Este comportamiento se había observado previamente para teflón, polipropileno y poliéster. En el estudio se confirmaba esta tendencia para una variedad de polímeros con diferentes estructuras moleculares, y que podría deberse a un mecanismo de endurecimiento por deformación.

La notable excepción a esta regla se observó en el caso de poliestireno, que presentaba un brusco incremento de profundidad residual después de 8 rayados, lo que podría atribuirse a su mayor fragilidad.

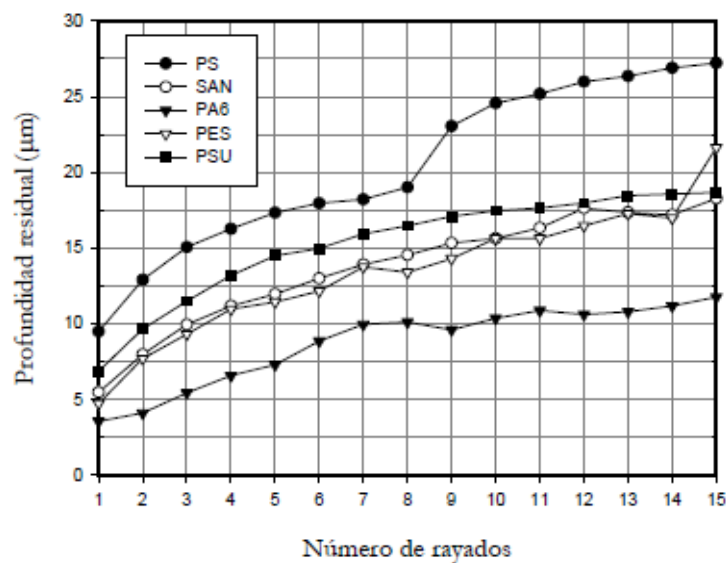


Figura 1.11. Profundidad residual en función del número de rayados para una carga de 5 N

Para comprender el singular comportamiento del poliestireno, se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

En la Figura 1.12 se muestran imágenes SEM de PS después de 1 (Figura 1.12a), 8 (Figura 1.12b) y 15 (Figura 1.12c) rayados, y las correspondientes imágenes en AFM (Figura 1.12d-f).

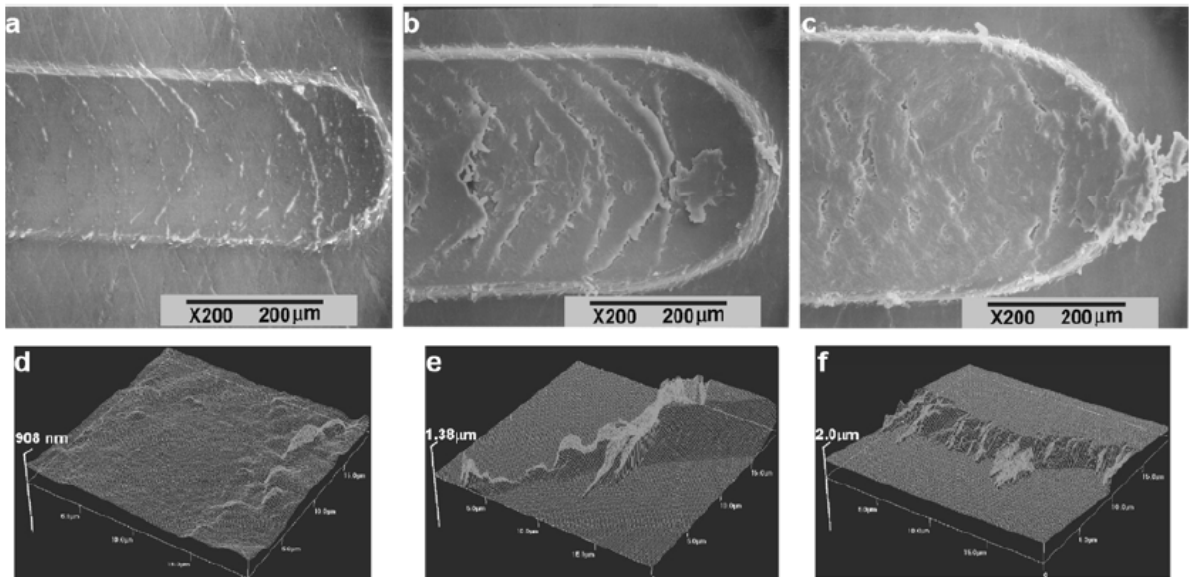


Figura 1.12. Imágenes SEM y AFM mostrando la evolución del daño con un número variable de rayados sobre PS: a) Imagen SEM después de 1 rayado; b) Imagen SEM después de 8 rayados; c) Imagen SEM después de 15 rayados; d) Imagen AFM después de 1 rayado; e) Imagen AFM después de 8 rayados; f) Imagen AFM después de 15 rayados

Después de 1 rayado (Figura 1.12a) tiene lugar un ligero *crazing* dentro de la huella, que es muy poco profunda como pone de manifiesto el perfil de AFM (Figura 1.12d). Tras 8 rayados (Figura 1.12b) se observa la formación de grietas y partículas, así como el incremento en la anchura y profundidad (Figura 1.12e) de la huella.

Finalmente, después de 15 rayados la superficie está severamente dañada, con acumulación de partículas en el extremo del surco (Figura 1.12c) que alcanza unas 2  $\mu\text{m}$  de profundidad (Figura 1.12f). El paso repetido del indentador sobre el PS, provoca igualmente la propagación de grietas y conduce de manera temprana al fallo.

También se estudió la resistencia al rayado de nuevas dispersiones con distintos contenidos de cristal líquido (CL) en PS. En la figura 1.13 se muestran los resultados obtenidos.

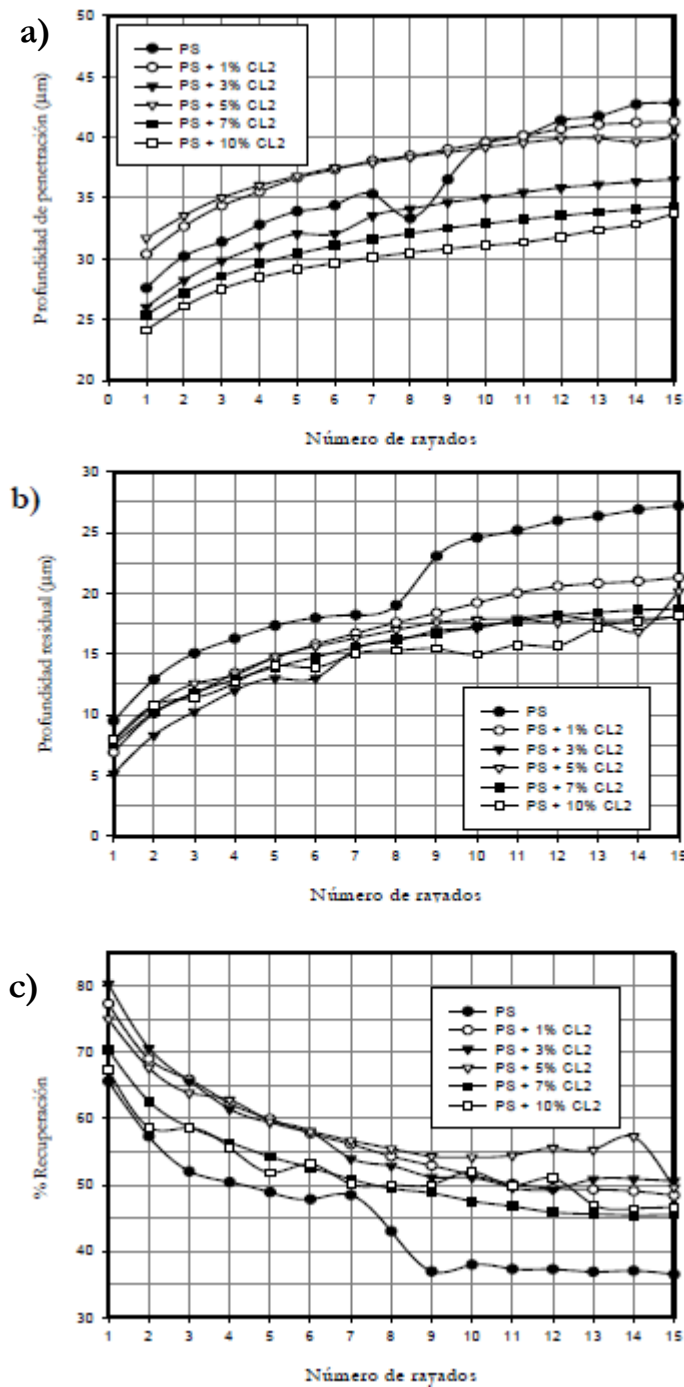


Figura 1.13. Resistencia al rayado de PS puro y distintas dispersiones de CL en PS (PS+CL) en función del número de rayados: a) Profundidad de penetración; b) Profundidad residual; c) Recuperación viscoelástica

Como se comentó anteriormente y puede observarse en las Figuras 1.12a-c, el PS puro era una excepción entre los polímeros estudiados hasta ahora en ensayos de multirayados, ya que no presentaba endurecimiento por deformación y, por tanto, sus valores de profundidad de rayado no alcanzaban el comportamiento asintótico sino que presentan una transición a un régimen de desgaste más severo a partir de 8 rayados.

Este efecto no se observó para ninguna de las mezclas de PS con CL. Una importante conclusión era que la adición de un 1% de CL era suficiente para que apareciera el endurecimiento por deformación, sin que se aparecieran transiciones a desgaste más severo

después de los 15 rayados. Además, este efecto se mantenía para todas las proporciones de CL añadidas, hasta el 10%.

Por tanto, en el caso de la adición de CL a PS, la mejora de la resistencia a la abrasión por multirayado se debía a la disminución de la fragilidad del poliestireno y a la aparición del efecto de endurecimiento por deformación que no se daba en el polímero base.

## **2. OBJETIVOS**

Los objetivos que nos hemos planteado en el presente trabajo final de grado son los siguientes:

1. Estudiar la influencia de la carga, dirección del desplazamiento y proceso de fabricación en los ensayos de resistencia al multirrayado bajo carga constante en poliestireno reforzado con nanotubos de carbono de pared múltiple modificados con líquido iónico (PSMWCNTm).
2. Comparar los resultados obtenidos en el PSMWCNTm con los de PS puro.
3. Analizar los mecanismos de desgaste presentes en cada caso mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y perfilometría.

### 3. MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

#### 3.1. MATERIALES UTILIZADOS

##### 3.1.1. Poliestireno

El poliestireno (PS) utilizado ha sido suministrado por Sigma-Aldrich Química, S.A. (Tres Cantos-Madrid), referenciado en su catálogo como 182427. Se trata de un homopolímero, presentado en forma de grana.

Entre sus propiedades, cabe destacar su peso molecular promedio  $M_w = 28000$  g/mol, una densidad  $\rho = 1,047$  g/cm<sup>3</sup> a 25 °C, una temperatura de transición vítrea  $T_g = 100$  °C y un alto índice de transmisión de luz.

Este grado de poliestireno, presenta una excelente procesabilidad en moldeo por inyección y puede emplearse para propósitos que requieran buena fluidez a temperaturas de transformación moderadas.

Otras propiedades relevantes de este material, se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades el PS de Sigma-Aldrich Ref. 182427

Propiedad	Valor (unidad)	Método
Densidad	1,047 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Resistencia a la tracción, rotura, 50 mm/min	45 MPa	ISO 527
Deformación a tracción, rotura, 50 mm/min	3%	ISO 527
Módulo de tracción, 1 mm/min	3210 MPa	ISO 527
Dureza (Shore D)	86	ISO 2039-1
Conductividad térmica	0,16 W/m°C	ISO 8302
Transmisión de la luz	88–90%	ASTM D 1003

##### 3.1.2. Líquido iónico

El líquido iónico empleado en los ensayos, es una sal formada por un catión orgánico y un anión inorgánico, líquido a temperatura ambiente, con la formulación general que se muestra en la Figura 3.1. Fue suministrados por Fluka (Alemania).

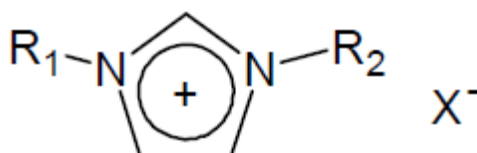


Figura 3.1. Estructura química genérica de un líquido iónico basado en imidazolio

##### **Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio**

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio ([OMIM]BF<sub>4</sub>), utilizado para la modificación de los nanotubos de carbono, es una sal que contiene un catión de tipo imidazolio y un anión tetrafluoroborato. Su estructura se muestra en la Figura 3.2.

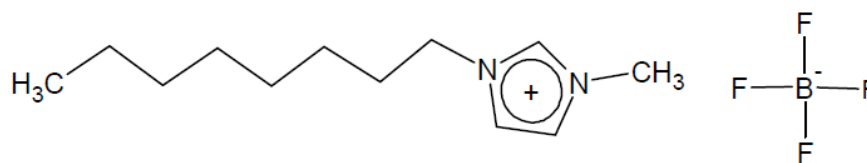


Figura 3.2. Estructura química del líquido iónico [OMIM]BF4

El líquido iónico presenta las siguientes propiedades físicas (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Propiedades físicas del líquido iónico empleado

Temperatura de fusión	-82 °C
Temperatura de descomposición	417 °C
Densidad (20 °C)	1,12 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad (20 °C)	344,35 mm <sup>2</sup> /s

El análisis termogravimétrico del LI se muestra en las Figuras 3.3 y 3.4:

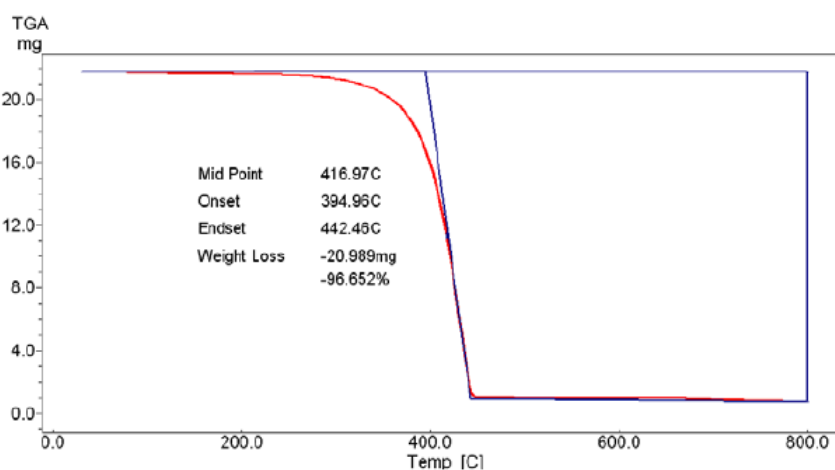


Figura 3.3. Análisis termogravimétrico en N2 del líquido iónico [OMIM]BF4

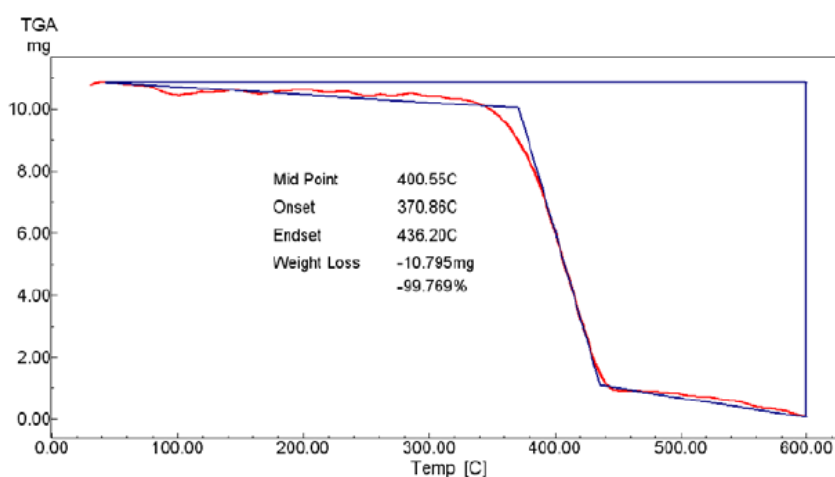


Figura 3.4. Análisis termogravimétrico en aire del líquido iónico [OMIM]BF4

En cuanto a espectroscopia infrarroja (Figura 3.5):

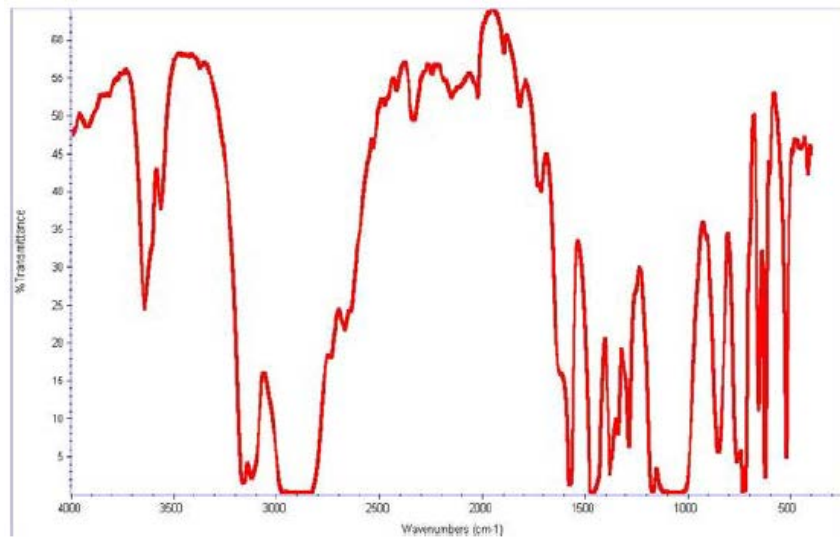


Figura 3.5. Espectro infrarrojo del líquido iónico OMIMBF4

### 3.1.3. Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)

Los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) con referencia de fabricante 1225YJS se han empleado para la elaboración de nanocomposites de matriz de PS. Se trata de unos nanotubos de pequeño diámetro y longitud corta, para maximizar la dispersión de los mismos en los líquidos iónicos.

Las características principales quedan recogidas en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Características principales del MWCNT

Contenido de nanotubos de carbono	95%
Diámetro exterior	8 nm
Diámetro interior	2–5 nm
Longitud	0,5–2 $\mu\text{m}$
Área superficial específica	350–420 $\text{m}^2/\text{g}$

La composición elemental de los MWCNT viene reflejada en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Composición de los MWCNT Nanoamor 1225YJS

Composición	Proporción en %
C	97,46
Al	0,19
Cl	1,02
Co	1,09
S	0,24

## 3.2. EQUIPOS EMPLEADOS

### 3.2.1. Equipos empleados para la preparación de muestras

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo del trabajo se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado en:



- Equipos empleados para la obtención de probetas.
- Equipos empleados en las técnicas de caracterización.
- Equipos empleados en las técnicas de ensayo.

### **3.2.1.1. Ultrasonidos**

Para la preparación de las dispersiones de líquido iónico y nanotubos de carbono, y con el fin de mejorar la dispersión de las nanofases, se ha utilizado un generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius (Goettingeng, Alemania), representado en la Figura 3.6.



**Figura 3.6. Homogeneizador ultrasónico Labsonic M.**

El dispersor puede alcanzar una potencia de salida de 400 W. La amplitud de los ultrasonidos puede variarse entre un 20% y un 100% de la potencia máxima con intervalos de tiempo entre 0,2 y 1 s. La sonda está fabricada con una aleación base titanio.

### **3.2.1.2. Molino ultracentrífugo**

La molienda de la grana de PS se ha realizado en un molino ultracentrífugo RETSCH, modelo ZM 200 como el que se muestra en la Figura 3.7.



**Figura 3.7. Molino ultracentrífugo Retsch ZM 200 con detalle de las cuchillas**

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarrápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos.

La trituración se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente hacia afuera por la aceleración centrífuga y choca con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituración gruesa. La trituración fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituración en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la Tabla 3.5 se resumen las principales características del equipo.

**Tabla 3.5. Especificaciones técnicas del molino RETSCH ZM 200**

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 $\mu\text{m}$
Velocidad del motor a 50 Hz	6.000 – 18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9 – 92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

### 3.2.1.3. Estufa de vacío

Para el secado de los polímeros tanto en granza como una vez molidos, antes de proceder a su extrusión, inyección o moldeo por compresión, se ha utilizado una estufa de vacío Binder APT VD23 (Binder GmbH, Tuttlingen, Alemania) con calefacción y posibilidad de conexión a vacío (presión mínima soportada de 0,01 mbar), mostrada en la Figura 3.8.



**Figura 3.8. Estufa de vacío Binder APT VD23**

La potencia nominal de la estufa es de 0,8 kW. El rango de calentamiento se encuentra entre temperatura ambiente y 200 °C con una resolución de 1 °C y una precisión de  $\pm 3$  °C.

#### **3.2.1.4. Empastilladora metalográfica**

Se han elaborado probetas de PS con 1% en peso de MWCNTm en este TFG, mediante moldeo por compresión.

Esta técnica de transformación de plásticos consiste en introducir el material en un molde caliente abierto, cerrándolo posteriormente mediante una prensa hidráulica. El polímero, normalmente en forma de polvo, se deposita entre los dos platos calientes de la prensa y se somete a un ciclo de presión y temperatura para conseguir moldearlo con la forma deseada.

En nuestro caso se ha utilizado una empastilladora Hitech Europe EP15 suministrada por Tecmet2000 srl (Corsico, Milán, Italia), mostrada en la Figura 3.9, que permite obtener probetas con forma de disco empleando una presión de hasta 6 bares y una temperatura máxima de 200 °C.



**Figura 3.9. Empastilladora metalográfica Hitech Europe EP15**

La empastilladora está configurada para obtener probetas con forma de disco de 40 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

#### **3.2.1.5. Máquina de extrusión**

Para la dispersión de los nanoaditivos en la matriz de poliestireno se ha utilizado una extrusora marca Leistritz (Remscheid, Alemania), modelo ZSE 18HP (Figura 3.10).



Figura 3.10. Extrusora Leistritz ZSE 18HP

Las características de la máquina ZSE 18HP son las mostradas en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Características de la extrusora Leistritz ZSE 18 HP

Distancia entre ejes de los husillos	15 mm
Diámetro del husillo	17,8 mm
Diámetro del bloque/disco de amasado	17,6 mm
Material del husillo	VSA2
Diámetro del cilindro	18 mm
Material del cilindro	VSA2
Longitud del husillo	40 D
Par del husillo	2 x 35,5 Nm
Modo de accionamiento	motor de c.c. en derivación
Potencia de accionamiento	4,7 kW
Número de revoluciones máximas del motor	3000 rpm
Número de revoluciones máximas del husillo	600 rpm
Número de zonas de calefacción	8
Potencia calorífica	7,5 kW
Número de zonas de refrigeración	7
Presión máxima de la masa fundida	150 bar

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc.

Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación). A su vez, el material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.

De manera general, una extrusora está compuesta por una tolva, un husillo y un sistema atemperador. Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Para facilitar la alimentación del material, suele dotarse de un dispositivo de

agitación suplementario o bien de un pequeño tornillo que permite controlar la velocidad de alimentación.

Los husillos son modulares y totalmente configurables, permitiendo variar a voluntad las zonas donde queremos que haya mezcla, cizallamiento o transporte. Se han usado seis tipos de elementos husillo, cuyas funciones básicas son el transporte y plastificación del material y cuatro tipos de discos de amasado cuyas funciones principales son el amasado por cizalla y la mezcla. Los elementos tienen a su vez un ángulo característico que favorece el transporte o el tiempo de residencia del polímero en el interior de la camisa de la extrusora. Con el fin de obtener buenas dispersiones de los nanotubos en la matriz de poliestireno se intercalaron los elementos de husillo para una óptima distribución y dispersión de las nanofases en la matriz polimérica, adoptando la configuración de husillo.

La extrusora Leistritz ZSE18HP consta de dos zonas de alimentación, conectadas a sendos alimentadores gravimétricos, de las cuales se ha utilizado la zona de alimentación principal, en el principio del husillo.

Unido a la extrusora propiamente dicha, se dispone una bañera de enfriamiento (Figura 3.11) y una unidad peletizadora (Figura 3.12).



**Figura 3.11. Bañera de enfriamiento**

La función de este equipamiento es bajar la temperatura del macarrón de polímero fundido provocando su solidificación y cortarlo para obtener una granza con la granulometría necesaria para alimentar el equipo de moldeado por inyección. En la bañera de enfriamiento se recircula permanentemente agua a temperatura ambiente para evitar un aumento de la temperatura en la bañera, a medida que el macarrón disipa calor en el agua.



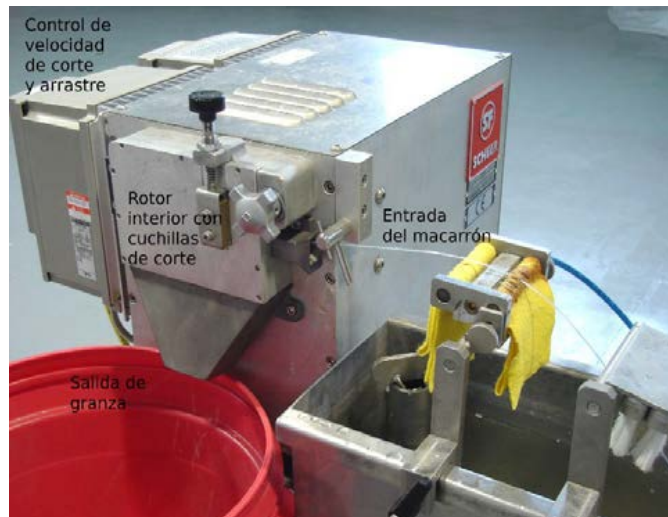


Figura 3.12. Peletizadora

La peletizadora consta de un rodillo de arrastre y unas cuchillas de velocidad ajustable mediante variador de velocidad electrónico para adecuar la velocidad de corte de la granza y obtener un tamaño entre 1 y 2 mm de largo.

### 3.2.1.6. Máquina de moldeo por inyección

Para la fabricación de las probetas de PS modificado con MWCNT se utilizó la máquina de inyección DEU 250H55 mini VP (Barcelona, España), mostrada en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP

Las características principales de esta máquina se recogen en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP**

Diámetro nominal de husillo	20 mm
Relación L/D del husillo	20
Presión de inyección máxima	210 MPa
Volumen teórico de inyección en PS	25 cm <sup>3</sup>
Peso teórico de inyección en PS	22 g
Unidades de calefacción	3+1
Potencia total de calefacción	3,2 kW
Fuerza máxima de cierre	250 kN
Fuerza máxima de expulsión	13,4 kN

En la máquina de moldeo por inyección utilizada se instaló un molde, cuya placa móvil, que se muestra en la Figura 3.14, presenta la posibilidad de seleccionar entre tres cavidades distintas correspondientes a tres tipos de probeta de uso habitual en ensayo sobre materiales plásticos.

Para el presente trabajo final de grado se han utilizado dos de estas cavidades: una cavidad que permite la fabricación de probetas de ensayo a tracción, y sobre las que se han realizado ensayos de rayado en función de la dirección de flujo de inyección, y una cavidad utilizada para la fabricación de discos, utilizados para ensayos de rayado.

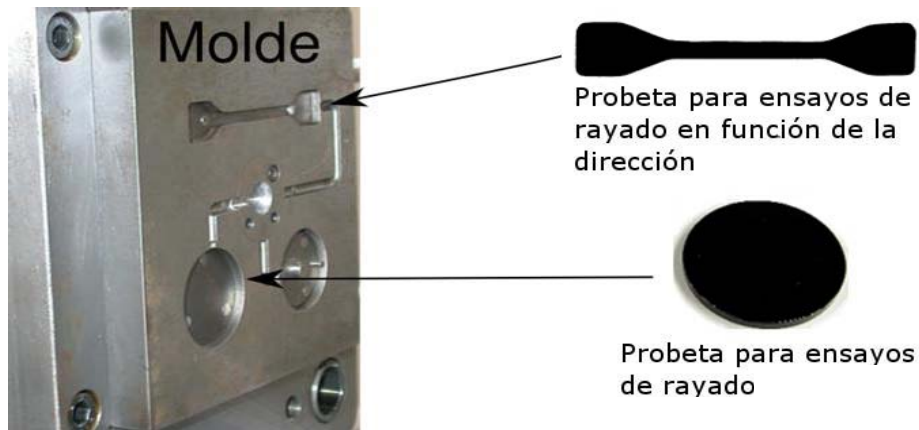


Figura 3.14. Molde de inyección, placa móvil y probetas obtenidas

La placa fija del molde presenta un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde, parámetro imprescindible para una correcta obtención de piezas inyectadas.

### 3.2.2. Equipos empleados en técnicas de caracterización

#### 3.2.2.1. Termobalanza

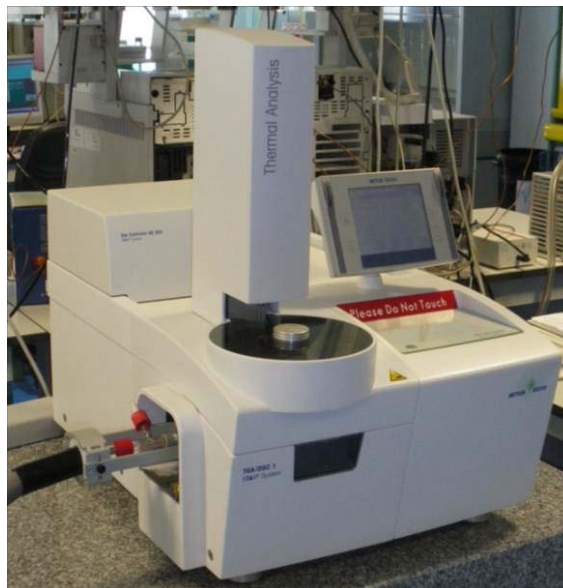


Figura 3.15. Termobalanza Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT.

El análisis termogravimétrico tanto de los líquidos iónicos como de las muestras poliméricas, se realizó en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (Figura 3.15).

Las características de la termobalanza Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT son las mostradas en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8. Características técnicas de la termobalanza Mettler-Toledo TGA/DSC 1HT**

Horno horizontal	t.a – 1600 °C
Exactitud térmica	$\pm 0,5$ °C
Reproductibilidad térmica	$\pm 0,3$ °C
Carga máxima	25 cm <sup>3</sup>
Resolución	0,1 µg
Deriva de la línea base	< 2 µg
Robot automuestrador	34 posiciones
Controlador automático de gases de purga	0 a 200 ml/min
Registro simultáneo de la señal de flujo de calor	13,4 kN

### 3.2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los estudios tanto de las dispersiones de nanotubos como de los nanocomposites mediante microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Jeol JEM-2010, Figura 3.16. El equipo puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV y permite una resolución entre líneas de 0,14 nm y entre puntos de 0,25 nm.



**Figura 3.16. Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010**



El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca Oxford Instruments modelo INCA Energy TEM100 y está equipado con una cámara de adquisición de imágenes MegaView II de la marca SIS de alta resolución y elevada sensibilidad, integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes Analysis. Además cuenta con la posibilidad de obtener diagramas de difracción de electrones, aportando una valiosa información sobre el orden cristalográfico de las muestras.

### 3.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N, Figura 3.17, permitió la observación de las huellas de rayado y partículas de desgaste.



Figura 3.17. Microscopio electrónico de barrido

El equipo lleva acoplado un microanalizador por dispersión de energía de rayos X de la compañía Bruker modelo X-Flash 5010 con especificaciones técnicas mostradas en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Especificaciones técnicas del microanalizador Bruker modelo X-Flash 5010

Resolución	123 eV en el pico K $\alpha$ del Mn a 100.000 cps
Área activa	10 mm <sup>2</sup>
Refrigeración	Peltier
Aplicación informática	Quantax 200

### 3.2.2.4. Perfilómetro Talysurf CLI 500

Para medir con precisión la morfología de las huellas de desgaste se ha utilizado un perfilómetro Talysurf CLI 500, fabricado por Taylor-Hobson (Figura 3.18). El cabezal medidor consiste en un medidor de aberración cromática de la luz (CLA).



Figura 3.18. Perfilómetro Talysurf CLI 500

Las características técnicas del equipo se recogen en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Características técnicas del perfilómetro Talysurf CLI 500

Capacidad máxima de medida X-Y-Z	50 x 50 x 50 mm
Resolución espacial X-Y	0,5 $\mu\text{m}$
Peso máximo	10 kg
Velocidad de medida	30, 15, 10, 5, 1, 0.5 mm/s
Velocidad de posicionamiento máxima	30 mm/s
Rango de medida Z	1 mm
Precisión de medida vertical	30 nm
Precisión de medida lateral	2 $\mu\text{m}$

A través del software asociado Tallymap, podemos realizar operaciones sobre la imagen generada por el perfilómetro, como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.

### 3.2.3. Equipos empleados en técnicas de ensayo

#### 3.2.3.1. Equipo de rayado Microtest MTR

Los ensayos se realizaron empleando el microrayador MTR 3/50-50/NI (Figura 3.19) de Microtest, que permite la realización de ensayos de rayado controlando los siguientes parámetros: velocidad de rayado, longitud de rayado, número de rayados consecutivos y carga aplicada, así como el modo de aplicación de ésta (carga normal constante o carga normal aplicada de forma progresiva).



Figura 3.19. Equipo rayador Microtest MTR

En la tabla 3.11 se recogen las especificaciones técnicas del microrayador.

Tabla 3.11. Características técnicas del microrayador MTR

Rango de carga	0,05 a 30 N
Resolución de carga	0,3 mN
Longitud máxima de rayado	120 mm
Velocidad de rayado	0,4 a 600 mm/min
Máxima profundidad	1 mm
Resolución de profundidad	0,3 nm

El indentador empleado fue del tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200 $\mu$ m y ángulo de cono de 120° (Figura 3.20).

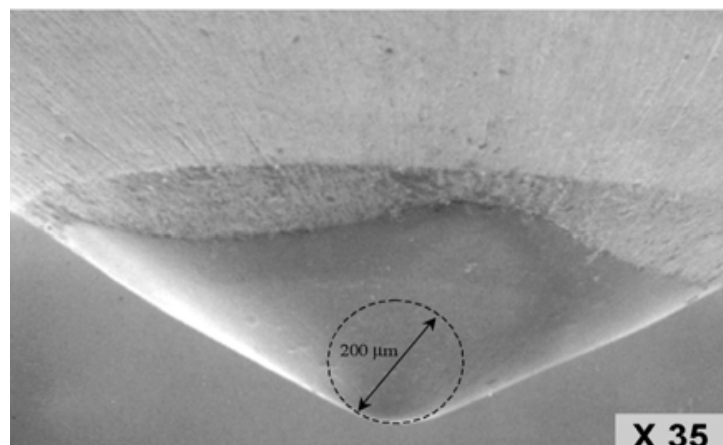


Figura 3.20. Micrografía del indentador de diamante utilizado

### 3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en el diagrama de la Figura 3.21.

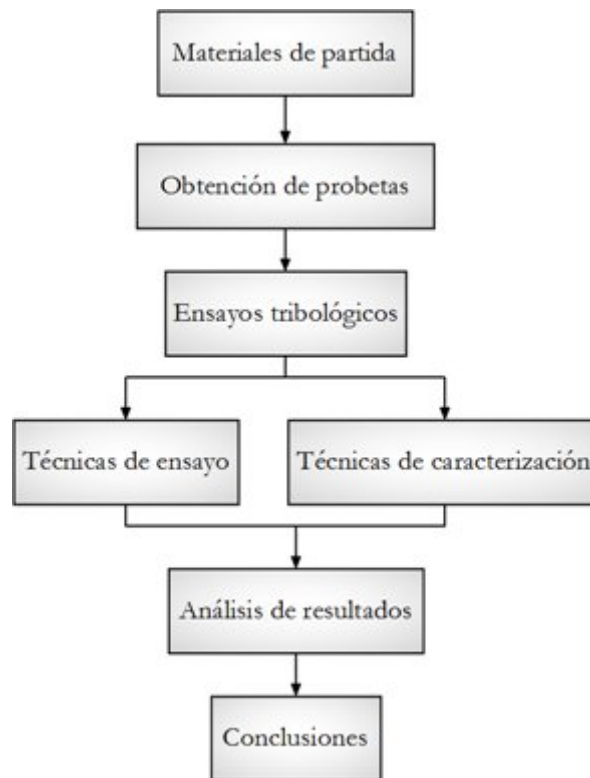


Figura 3.21. Esquema seguido en el procedimiento experimental

#### 3.3.1. Obtención de probetas de nanocomposites

##### 3.3.1.1. Preparación de nanocomposites con nanotubos de carbono

Para la preparación de dispersiones de nanotubos de carbono en líquidos iónicos se han utilizado los líquidos iónicos descritos previamente (epígrafe 3.1.2) junto con nanotubos de pared múltiple (MWCNT) de gran pureza (descritos en la sección 3.1.3) al 1%.

Estos nanotubos modificados se obtienen a partir del procedimiento descrito por Fukushima [68].

En un vaso de precipitados de 50 ml donde se vierte el líquido iónico necesario, se añaden los nanotubos de carbono en proporción de 1 % en peso respecto del total de la mezcla, utilizando un tamiz de 3 mm para limitar el tamaño máximo de partícula. La mezcla se somete a ultrasonidos, utilizando la máquina de ultrasonidos de alta potencia con la aguja. La máquina se ajusta con los siguientes parámetros: ciclo 1, amplitud 100 %, con cuidado de que la aguja no toque el cristal del vaso, durante 1 hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se vierte la mezcla realizada en tubos de ensayo de polipropileno y se somete a centrifugación durante unos 10 minutos. Los tubos de ensayos con el líquido de mezcla deben estar dispuestos de manera que esté todo en equilibrio de masas.

A continuación se extrae el sobrenadante transparente (altísimo en líquido iónico), con ayuda de una pipeta. El sobrenadante se retira para su posterior reutilización.

Se añade a la fase rica en nanotubos que queda en los tubos de ensayo acetonitrilo para “lavar” el excedente de líquido iónico, se mezcla o agita con la ayuda de una pipeta y se centrifuga dicha mezcla. El sobrenadante se retira con pipetas “Pasteur” a un matraz donde posteriormente se extraerá el líquido iónico para su reutilización. Esta operación se repite cuatro o cinco veces para eliminar el líquido excedente y evitar problemas de segregación de líquido iónico en los discos de nanocomposite durante los ensayos.

Posteriormente se coge el contenido de los tubos de ensayos, una especie de polvo húmedo apelmazado, y se vierte con la ayuda de acetonitrilo y pipeta a un vaso de precipitados pequeño. Se extrae el acetonitrilo con una pipeta y se deja secar.

Finalmente se mete en la estufa a unos 70 °C durante 24 horas, para que se evaporen los restos de acetonitrilo.

### 3.3.1.2. Preparación de muestras por moldeo por compresión

A partir de las mezclas obtenidas siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1, se seleccionó una cantidad de 4 g por disco y se procesó en la empastilladora metalográfica, aplicando las condiciones recogidas en la Tabla 3.12, obteniendo así un disco de 3 mm de espesor y 40 mm de diámetro (Figura 3.22).

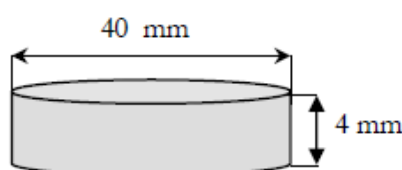


Figura 3.22. Dimensiones de los discos obtenidos mediante compresión

Tabla 3.12. Condiciones utilizadas para la obtención de discos por compresión

Material	T cal. (°C)	P (bar)	t cal. (min)	T enf. (°C)
PS	175	4	25	30
PS+MWCNTm	175	4	35	30

### 3.3.1.3. Preparación de muestras por moldeo por inyección

A partir del polvo obtenido en el apartado 3.3.1.1, se procedió a la extrusión del material, para obtener el nanocomposite en forma de granza, y poder ser procesado en la máquina de moldeo por inyección.

El PS en polvo y sus nanocomposites se han procesado en la extrusora Leistritz 18HP bajo las condiciones de proceso reflejadas en la Tabla 3.13. Las condiciones fueron las mismas en todos los casos, ya que la adición de nanotubos y nanotubos modificados no alteraron severamente las características reológicas del polímero fundido.

Tabla 3.13. Condiciones de extrusión del PS y sus nanocomposites

Velocidad del husillo (rpm)		Par de trabajo (%)				Producción (kg/h)		
200		55–60				2		
P fundido (bar)	T fundido (°C)	T Z1 (°C)	T Z2 (°C)	T Z3 (°C)	T Z4 (°C)	T Z5 (°C)	T Z6 (°C)	T Z7 (°C)
10–12	225	230	229	230	231	230	230	230

Una vez obtenida la granza de nanocomposite, se procedió a obtener las muestras, en forma de discos (Figura 3.23) y en forma probetas tipo halterio de tracción (Figura 3.24) mediante moldeo por inyección, utilizando la máquina y el molde descritos en el apartado 3.2.1.6.

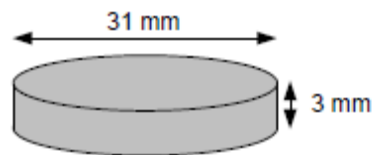


Figura 3.23. Probeta para ensayos punzón sobre disco

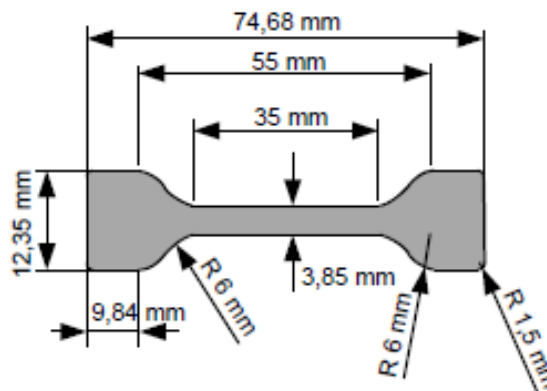


Figura 3.24. Probeta para ensayos de rayado

Previamente al proceso de inyección se secó la granza extruida durante 8 horas a 60 °C. Las condiciones de proceso, mostradas en la Tabla 3.14 fueron idénticas para todos los nanocomposites de PS.

Tabla 3.14. Condiciones para la obtención de PS por moldeo por inyección

T inyección (°C)	P inyección (MPa)	v inyección (cm <sup>3</sup> /s)	P mantenimiento (MPa)	T molde (°C)
210–230	12	15	9	30

### 3.3.2. Técnicas de caracterización

#### 3.3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

##### Fundamento

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de estudiar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero.

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

En el análisis termogravimétrico (TGA), la masa de la muestra se registra mientras está siendo sometida a un proceso de calentamiento. Las mediciones se pueden llevar a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) u oxidante (oxígeno). La masa se mide de manera continua con una balanza electrónica de precisión.

La termogravimetría es un método excelente para realizar análisis cuantitativos de composiciones en polímeros, por ejemplo, es posible determinar con gran exactitud compuestos volátiles (humedad, disolventes), negro de carbono, fibras, cenizas o cualquier otro relleno.

##### Método de ensayo

Los termogramas se registraron con una termobalanza TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo (apartado 3.2.2.1), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 20 °C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de nitrógeno (50 ml/min) y en el rango de temperatura ambiente hasta 800 °C.

Cada una de las muestras se ensayó por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de degradación (temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado).

La obtención de estas temperaturas se realizó de la misma manera que en el caso del cálculo de la temperatura de transición vítrea, como se muestra en la Figura 3.25.

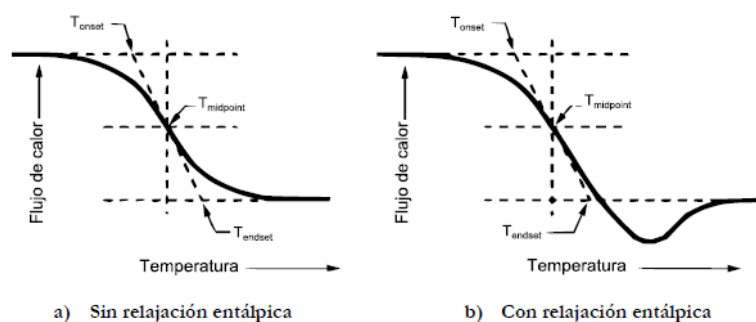


Figura 3.25. Cálculo de la temperatura de transición vítrea

La pérdida de masa en % se ha obtenido según la siguiente ecuación:



$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

$\Delta m$  = porcentaje de pérdida de masa

$m_i$  = masa inicial

$m_f$  = masa final

### 3.3.2.2. Microscopía electrónica de transición (TEM)

#### Fundamento

Esta técnica es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular y presenta un importante papel con respecto al análisis morfológico de los polímeros y las nanofases. Su principal limitación es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros y las muestras orgánicas en general. Aunque morfológicamente la muestra parezca inalterada, el deterioro de la estructura cristalina se manifiesta con la extinción progresiva del diagrama de difracción. No sólo se destruyen las interacciones moleculares de tipo secundario, sino también los propios enlaces covalentes. El control riguroso de la dosis de radiación y el uso de sistemas de registro extraordinariamente sensibles hacen posible obtener los mejores diagramas de difracción de electrones.

La TEM se ocupa de la información suministrada por los electrones que traspasan una muestra delgada sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad.

Cuando incide un haz electrónico sobre una muestra, los electrones pueden no desviarse de la trayectoria inicial, o ser desviados elástica o inelásticamente dependiendo, respectivamente, de que la interacción sea con el núcleo o con algún orbital electrónico de alguno de los átomos que forman parte del material. Los electrones desviados de forma inelástica experimentan un cambio en su velocidad como consecuencia de la energía perdida en la colisión con la muestra, mientras que los desviados de forma elástica mantienen su velocidad y son los responsables de los fenómenos de difracción. Los electrones no desviados y los desviados elásticamente son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen, mientras que los desviados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica. La proporción de electrones dispersados de forma elástica es directamente proporcional al grosor de la muestra. Por esta razón, los experimentos de difracción se realizan a un voltaje mayor que los análisis morfológicos.

El microscopio electrónico de transmisión consta de un sistema de iluminación formado por un filamento de W o LaB<sub>6</sub> que emite electrones, que serán acelerados por la elevada diferencia de potencial a que son sometidos (100–1000 kV). El haz de electrones es focalizado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras, la primera recoge la imagen del filamento y la segunda controla el área de iluminación. El vacío existente en la columna permite la transmisión de los electrones, a través de ella, hacia la muestra. A continuación, se encuentra la lente objetivo que amplía la imagen y finalmente la lente protectora que la dirige hacia la pantalla fluorescente que recoge la imagen final. Todas las lentes son de naturaleza electromagnética y su potencia se puede controlar variando el voltaje.

La resolución es una ventaja importante de esta técnica. Generalmente, para una sustancia estable en un microscopio operando correctamente, la resolución práctica viene determinada por la aberración cromática debida a la presencia de electrones inelásticos.



Dado que su proporción aumenta de forma exponencial con la cantidad de materia con la que colisiona, el espesor de la muestra es decisivo para obtener buenas imágenes. De hecho, la preparación de muestras hiperfinas (5-100 nm) para TEM constituye la mayor limitación práctica de esta técnica.

### **Método de ensayo**

Para la observación de los nanotubos, tanto aislados en polvo como embebidos en las matrices poliméricas se ha utilizado el microscopio Jeol JEM-2010 descrito en el apartado 3.2.2.2.

Para la preparación de las muestras de polímero se utilizó un ultramicrotomo de la marca RMC, modelo MT XL. Los cortes, de unos 100 nm de espesor, se realizaron con cuchilla de diamante y fueron depositados sobre rejillas de cobre (300 mesh de cuadrícula) recubiertas de una película de polímero Formvar® reforzado con carbono y sin agujeros.

Para la preparación de las muestras en forma de polvo, como los nanotubos de carbono tanto puros como modificados, simplemente se suspenden en etanol y se dispersan en un baño de ultrasonidos. Posteriormente se deposita una gota de la suspensión sobre un soporte denominado “Lacey Carbon” y que es una rejilla de cobre (de 300 mesh de cuadrícula) recubierta de una película de polímero carbonoso agujereado.

El calibrado de la constante de cámara se realizó con oro (reflexiones características a 4,08; 2,35; 2,04; 1,44, 1,23; 1,18 y 1,02 Å), obteniéndose un valor para  $L=80$  cm y para  $\lambda=0,00251$  nm (200 kV).

### **3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

#### **Fundamento**

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En el SEM el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable y su función, además de hacer conductora la superficie, es eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica.

### **Método utilizado en la experimentación**

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el apartado 3.2.2.3, para observar las huellas de rayado realizadas tanto en las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones.

Estas muestras previamente se recubrieron con una delgada capa de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

### **3.3.3. Ensayos tribológicos**

#### **Fundamento**

Los ensayos de rayado sobre materiales poliméricos han cobrado importancia en los últimos años, como una técnica de gran utilidad para evaluar la resistencia a la abrasión. Este tipo de ensayos suele aplicarse en aquellos materiales donde las propiedades superficiales resultan esenciales en sus aplicaciones, como es el caso del policarbonato y polimetilmetacrilato, sometidos a la intemperie en muchas ocasiones.

En un ensayo convencional es posible modificar las siguientes variables: número de rayados, longitud de rayado, velocidad de rayado y carga aplicada constante o progresiva. Denominándose ensayos de multirrayado a aquellos en los que se realizan varios rayados sobre la misma huella, y ensayos de tipo progresivo a aquellos en los que se incrementa la carga aplicada conforme avanza el indentador a lo largo del material.

Una vez finalizado el ensayo, el procesamiento de los datos proporciona la siguiente información: profundidad de penetración, profundidad residual y porcentaje de recuperación. Estas variables se definen como:

- Profundidad de penetración,  $P_d$ : Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga programada, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Profundidad residual,  $R_h$ : Es la profundidad que queda después de realizado un rayado, y tras la recuperación viscoelástica del material, teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- Porcentaje de recuperación, %R: Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

$$\%R = \frac{P_d - R_d}{P_d} \times 100$$

Además de estas variables, el equipo registra la fricción durante cada uno de los rayados.

### Método utilizado en la experimentación

Se realizaron ensayos multirrayado en el equipo de rayado MTR 3/50-50/Ni de Microtest (apartado 3.2.3.1).

Para la realización de estos ensayos, los materiales no necesitan de preparación previa, si bien las superficies a rayar deben presentar la mayor planitud posible y disponer de cierta área de ensayo.

Los ensayos, por lo tanto, se realizaron sobre superficies planas tanto de discos (comprimidos e inyectados) como de probetas de tracción tipo halterio inyectadas. En estas últimas, los rayados se realizaron en dos direcciones bien diferenciadas (Figura 3.26).

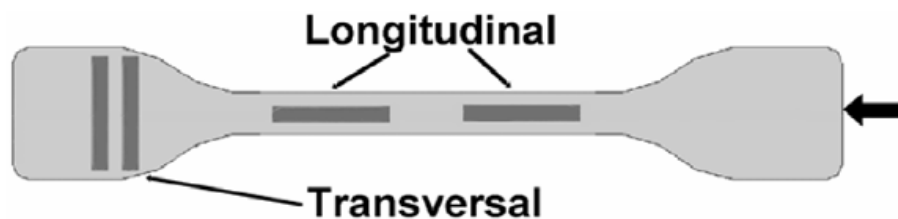


Figura 3.26. Esquema de la probeta tipo halterio, con indicación de las zonas y direcciones de Rayado

Así, se realizaron ensayos en la parte central del cuerpo de la muestra, en la dirección del flujo de material fundido durante la inyección (ensayos longitudinales), y sobre las cabezas de las probetas de tracción en sentido perpendicular al flujo de inyección (ensayos transversales).

En nuestro estudio sólo se realizaron ensayos de *rayado múltiple a carga constante* (multirrayado) bajo las siguientes condiciones: 15 rayados, distancia de deslizamiento de 5 mm, velocidad de 5 mm/min y cargas de ensayo de 5 N, 10 N, 15 N y 20 N.

En el presente trabajo se realizaron un total de tres ensayos en las mismas condiciones para cada uno de los materiales estudiados, tomándose como valores representativos los resultados más próximos a la media de cada uno de ellos.

### Secuencia de ensayos

Una vez encendido el equipo, se ejecuta el programa de adquisición de datos y control del equipo en el ordenador. Cuando ejecutamos dicho programa, aparece una pantalla donde podemos seleccionar a través de los iconos respectivos, las siguientes acciones: control manual, configuración del ensayo y ejecución del ensayo.

Ejecutaremos inicialmente el menú correspondiente a control manual. Debemos liberar las coordenadas X, Y, Z, para poder desplazar el indentador en las tres direcciones del espacio.

Una vez hecho esto, con los botones de dirección de la máquina, movemos el indentador hasta situarlo en una posición que nos permita colocar la probeta en cuestión (disco o probeta de tracción) sobre la base donde unas mordazas sujetarán la muestra a fin de que no se mueva durante el ensayo.

A continuación, con ayuda bien de los cursores direccionales de la propia máquina o bien con los iconos del menú del programa se coloca el indentador en la vertical del punto donde queremos que comience el rayado.

Una vez hecho esto se aproxima con el botón correspondiente al eje de desplazamiento vertical, eje “Z”, el indentador a la superficie de la probeta pero sin llegar a tocarla. A continuación hacemos doble “click” sobre el icono correspondiente a la configuración del ensayo. Dentro de este menú encontramos dos tipos de configuraciones: general y parámetros de secuencia. En la configuración general nos pide el número de muestras. En el caso que nos ocupa, ensayo de rayado múltiple, el número de muestras será de 31. Esto quiere decir que el equipo realizará una pasada inicial para reconocimiento de la superficie, 15 pasadas de rayado, con la fuerza aplicada de consigna y 15 pasadas de reconocimiento posterior a la de rayado para determinar la profundidad después de cada rayado, una vez el material recupera parcialmente su forma original. Una vez hecho esto, configuraríamos los parámetros de secuencia, y para ello, pinchamos sobre el icono correspondiente apareciendo una serie de valores que debemos modificar en función del tipo de ensayo.

Los valores de los parámetros para los ensayos de rayado múltiple que debemos configurar antes de comenzar son los que se describen a continuación:

- **Precarga de palpación:** es la carga que aplicará la máquina para realizar el reconocimiento de la superficie del material y que se tomará como referencia a la hora de determinar la profundidad de penetración, % de recuperación del material, etc. Se debe ajustar a 0,1 N, para evitar así que el indentador no toque la superficie y obtener valores erróneos o poco fiables.
- **Desplazamiento para perfil previo (mm):** la máquina debe reconocer la superficie a rayar. En este caso son 5 mm, luego es ese valor el que debemos indicar.
- **Velocidad para perfil inicial (mm/min):** será la velocidad con la que el indentador se desliza sobre la superficie para realizar el reconocimiento inicial. En este caso la ajustamos a 5 mm/min.
- **Fuerza “scratch” (N):** En este caso y debido al tipo de ensayo, (de rayado múltiple), esta fuerza será una variable de estudio y debemos modificarla en cada ensayo. En nuestro caso estudiamos los diferentes materiales para un rango de fuerzas de 5, 10, 15 y 20 N.
- **Velocidad de penetración (N/min):** será la velocidad según el eje vertical (eje Z en nuestro caso), con la que el indentador penetra en el material. Se debe ajustar a 50 N/min, que es la máxima fuerza que permite el equipo.
- **Longitud de rayado (mm):** se refiere a la longitud de las rayas que se van a realizar en la superficie del material. Ésta debe coincidir con el parámetro definido anteriormente “desplazamiento para perfil previo”, a fin de que la superficie examinada inicialmente corresponda con la superficie rayada. Debemos por tanto ajustarla a 5 mm.

- **Velocidad de desplazamiento (mm/min):** como su propio nombre indica es la velocidad con la que el indentador va a realizar el rayado sobre el material. No debe ser demasiado elevada para evitar posibles fallos del sistema. Se ajusta, en nuestro caso a 5 mm/min.
- **Tiempo de recuperación (s):** es el tiempo que transcurre desde que el indentador se retira de la superficie de la probeta, una vez realizada la raya, hasta que ejecuta la pasada de reconocimiento posterior a cada rayado. Se hace así para dejar que el material recupere elásticamente después del rayado y obtener datos fiables de profundidad y recuperación. Se ajustará a 30 segundos.
- **Precarga residual (N):** es la carga con la que se hacen las pasadas de reconocimiento, como en el caso de precarga de palpación, el valor óptimo es de 0,1 N.
- **Desplazamiento perfil residual (mm):** es la distancia que debe recorrer el indentador para reconocer la superficie rayada. Debe coincidir con la longitud de ésta, es decir 5 mm.
- **Velocidad perfil residual (mm/min):** velocidad con la que se hará el reconocimiento después de la pasada con la carga de rayado. La ajustaremos a 5 mm/min.
- **Repeticiones de rayado:** es el número de veces que el indentador debe pasar sobre la muestra para obtener un daño permanente. Se harán un total de 15 repeticiones.

Una vez hecho esto, se graban los parámetros asegurándonos antes de comenzar el ensayo que se han almacenado y que son correctos.

Comienza el ensayo y la máquina realiza la pasada inicial de reconocimiento y posteriormente cada una de las correspondientes pasadas de rayado con la carga que hayamos establecido previamente.

Una vez terminado el ensayo, se realiza el último reconocimiento de la superficie del material y el módulo de adquisición de datos graba todos los valores registrados en cada una de las pasadas. Debido a la gran cantidad de información almacenada, se procede al volcado de dichos datos a una plantilla creada en “Excel” por el equipo de investigación del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, de modo que toda la información se clasifica y se ordena para la obtención de los datos que realmente emplearemos para la caracterización y comparación de los materiales estudiados.

La información que obtendremos finalmente de cada ensayo será:

- Profundidad de penetración (“ $P_d$ ”).
- Profundidad residual (“ $R_d$ ”).
- % de recuperación (% R).
- Coeficiente de fricción (“ $F$ ”).

## 4. DISCURSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN

#### 4.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, permite la observación directa de las nanofases a escala nanométrica, pudiendo apreciarse tanto la estructura de los nanotubos como su disposición en la muestra.

Si comparamos la micrografía TEM de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), mostrada en la Figura 4.1a, con el modificado por [OMIM]BF<sub>4</sub> (Figura 4.1b) y con la posterior incorporación en la matriz de PS mediante moldeado por compresión (Figura 4.1c) podemos observar como no existe una alteración significativa en el tamaño y la morfología de estas.

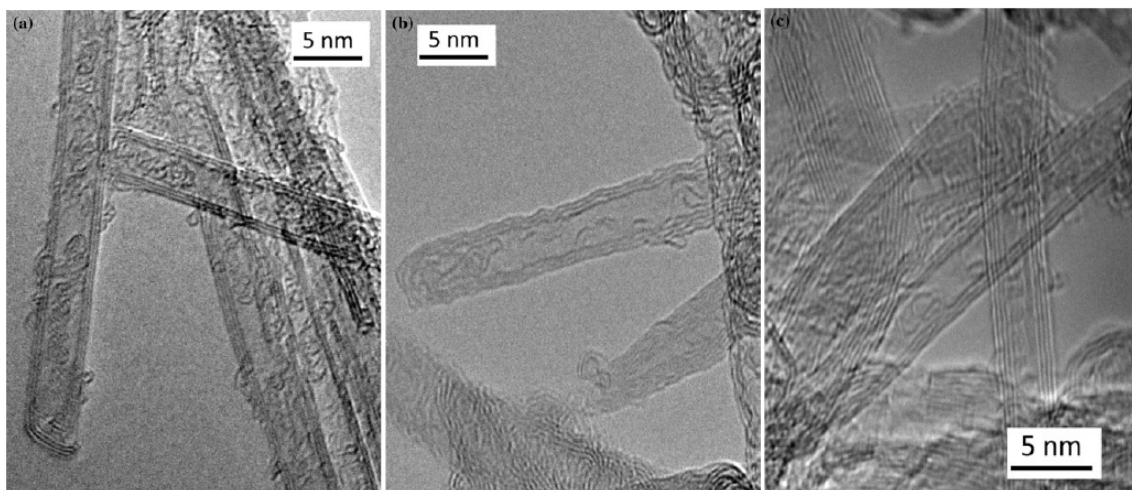
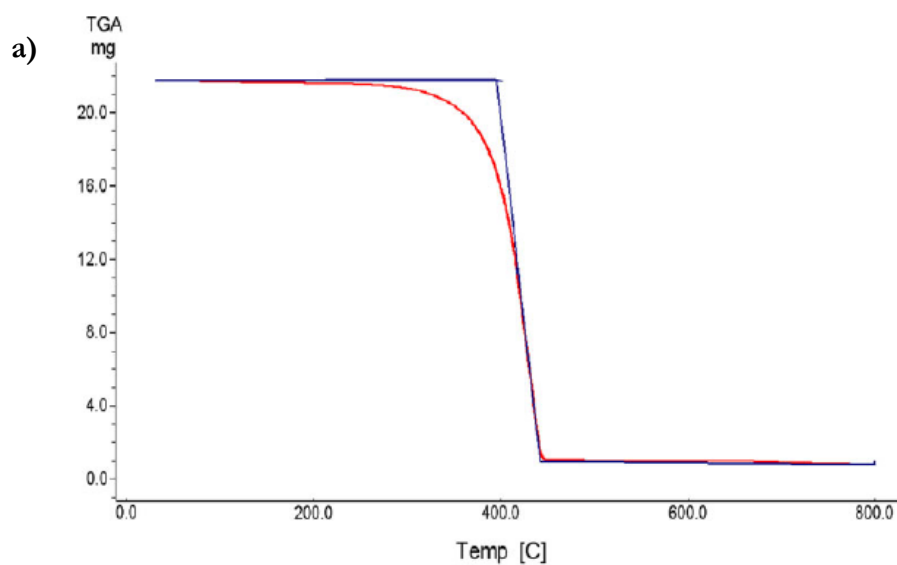


Figura 4.1. Micrografías TEM: a) MWCNT; b) MWCNTm; c) PS+MWCNTm (disco comprimido)

#### 4.1.2. Propiedades térmicas



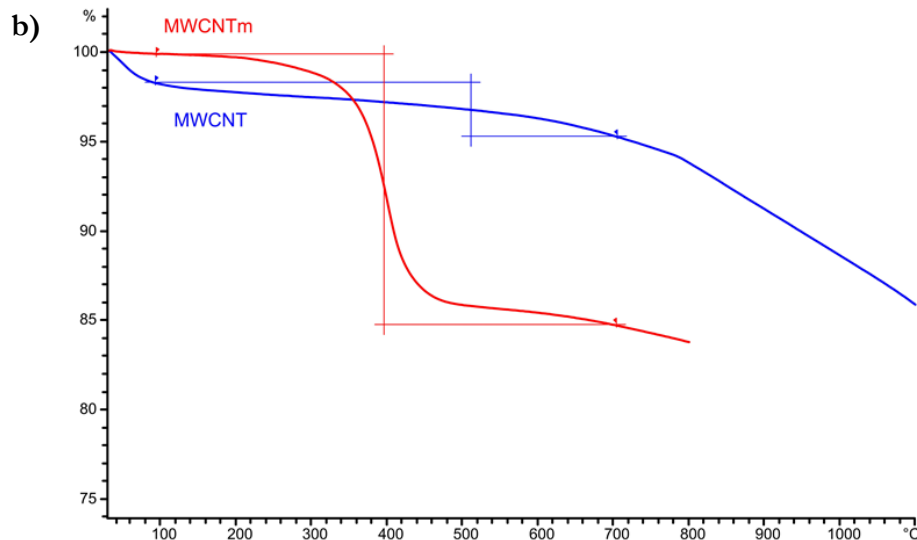


Figura 4.2. Termogramas TGA: a) [OMIM]BF<sub>4</sub>; b) MWCNT y MWCNTm

En la Figura 4.2a se representa la temperatura de degradación (pérdida del 50% en masa) del líquido iónico, el cual se produce a 416 °C.

En la Figura 4.2b se muestra como la pérdida de masa del MWCNT es del 3% hasta los 713 °C mientras que en el caso del MWCNTm (modificado con LI) la pérdida de masa es de 15,2% a 713,4 °C. De esta manera se puede estimar que la proporción total de líquido iónico presente en el MWCNTm es de un 12%, aproximadamente.

## 4.2. DESGASTE ABRASIVO

En este apartado se presenta los resultados del estudio del comportamiento de nanocomposites reforzados con nanofases modificadas frente al desgaste abrasivo, sometiendo los materiales a ensayos de rayado. Discutiendo así las propiedades tribológicas de los materiales estudiados.

### 4.2.2. Estudio del efecto de la carga sobre las muestras de PS+MWCNTm

Estos ensayos se han llevado a cabo en dos tipos de probetas: en probetas de tracción en sentido longitudinal y transversal a la dirección del flujo de inyección, y en discos inyectados y comprimidos, en las que no existe una orientación preferencial.

En los siguientes apartados se discuten los resultados de los estudios que se han llevado a cabo, mostrándose las gráficas de profundidad de penetración, profundidad residual, porcentaje de recuperación y coeficiente de fricción, correspondientes a las cargas estudiadas, en función del número de rayados y el tipo de probeta.

#### 4.2.1.1. Resultados de ensayo en probetas de tracción en dirección longitudinal. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.1 se presentan los resultados obtenidos de la penetración en función del número de rayados para todas las cargas estudiadas, donde se observa como a carga constante

existe un aumento de la  $P_d$  a medida que aumenta el número de rayados. Del mismo modo, existe una mayor profundidad de penetración cuanto mayor es la carga.

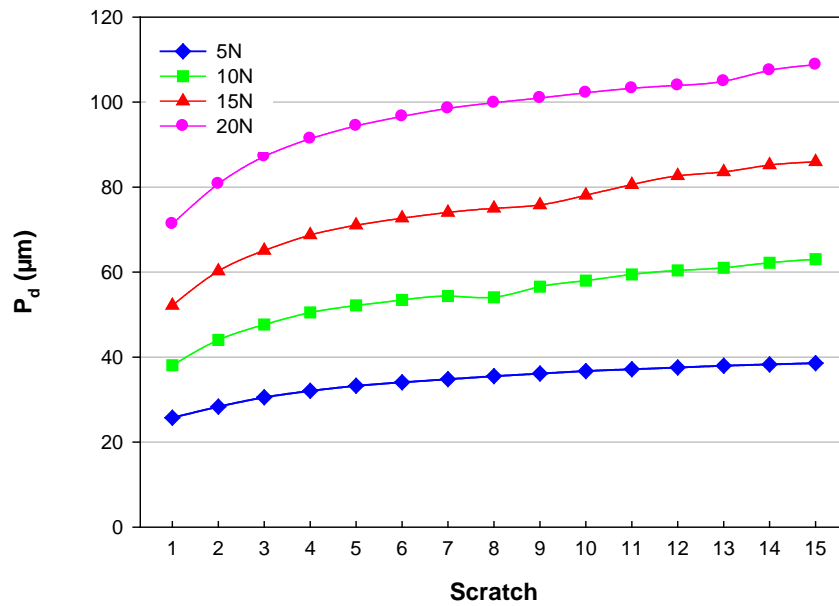


Figura 4.1. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal

Tomando como referencia los valores de profundidad a los 15 rayados para cada carga podemos observar, también, como al aumentar la carga de 5N en 5 N se produce un incremento de la profundidad de penetración en torno a los 23  $\mu\text{m}$ .

### Profundidad residual

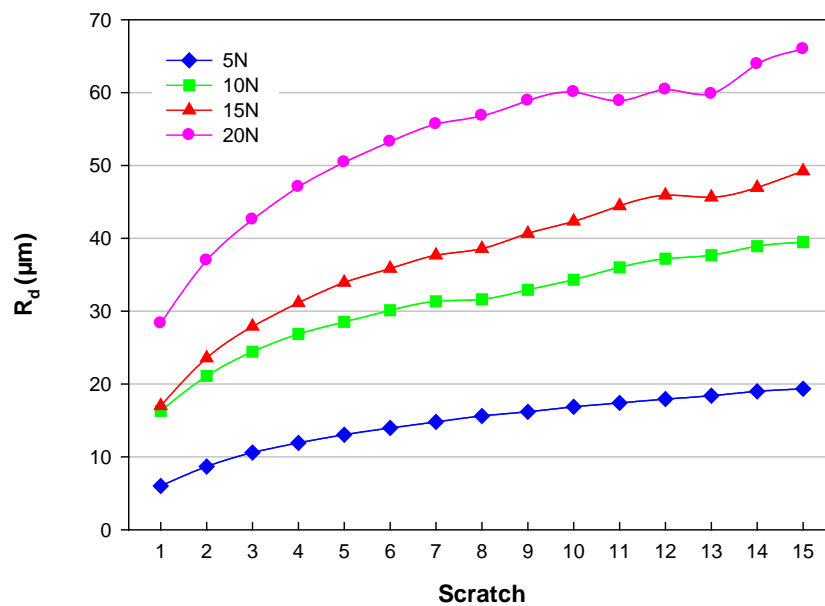


Figura 4.2. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal



En cuanto a los valores de profundidad residual que se muestran en la Figura 4.2, se observa cómo se produce un incremento de esta al aumentar la carga y con el aumento del número de rayados, como sucedía con la profundidad de penetración.

Como se puede comprobar, la profundidad residual con respecto al número de rayados tiene una dependencia asintótica para los ensayos entre cargas de 5-15N, siendo más evidente en el caso de baja carga (5N). Sin embargo, en el caso de carga a 20N se presenta un incremento brusco de profundidad residual después de 13 rayados, lo que puede atribuirse a que el material a partir de ese punto experimenta un cambio de mecanismo de abrasión, obteniéndose por lo tanto una transición a desgaste más severo.

### Recuperación viscoelástica

La siguiente Figura 4.3 muestra cómo aparentemente no existe una dependencia del porcentaje de recuperación del PSMWCNTm con respecto a la carga.

Sí podemos decir que el porcentaje de recuperación viscoelástica para el caso de 5N es ligeramente mayor que para el resto de cargas, seguido por el de 15N, 20N y obteniéndose un menor porcentaje de recuperación viscoelástica a los 10N.

En todos los casos el porcentaje de recuperación disminuye al aumentar el número de rayados.

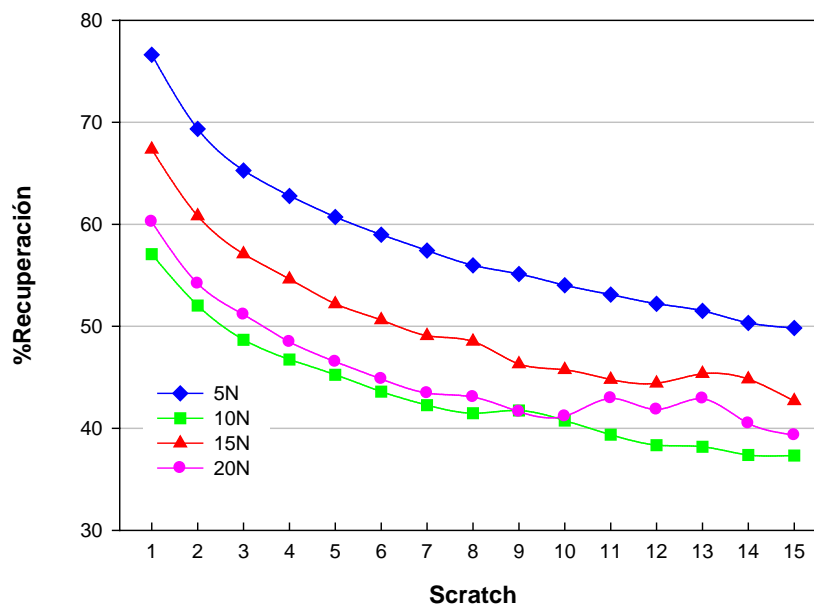


Figura 4.3. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal

### Coefficiente de fricción

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función del número de rayados para distintas cargas que se muestra en la Figura 4.4, podemos comprobar que este disminuye, en todos los casos, durante los primeros rayados (concretamente, 5 rayados).

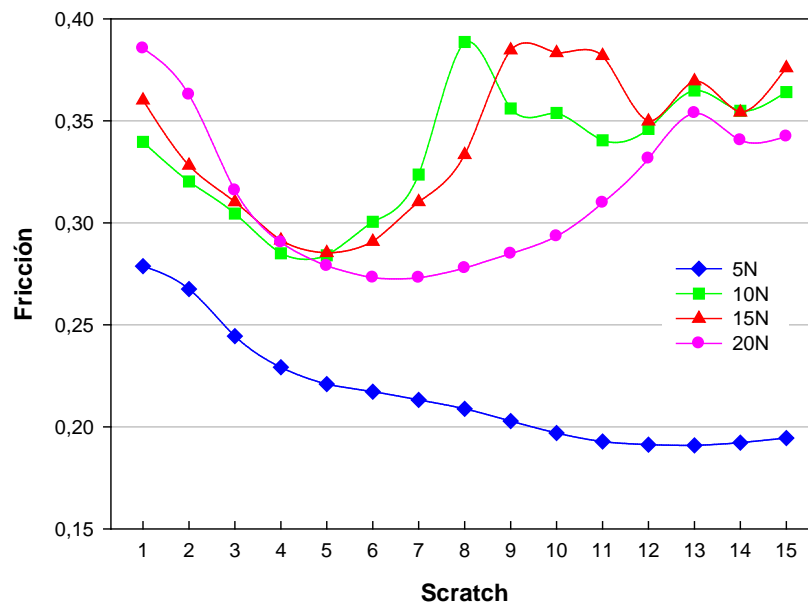


Figura 4.4. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal

Sin embargo, se puede observar como para las cargas comprendidas entre 10N y 20N la fricción aumenta después de los primeros 5-6 rayados y se estabilizan en torno a un mismo valor tras los 15 rayados,  $f \approx 0,36$ . Este valor es (en el caso de 10N, 15N y 20N) similar al obtenido en el primer rayado.

Para baja carga (5N) el coeficiente de fricción disminuye asintóticamente.

### Caracterización

En la Tabla 4.1 se muestran las rugosidades obtenidas, mediante el perfilómetro tras los 15 rayados para las cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

Tabla 4.1. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
5N	0,231	3,593	0,076	1,146
10N	2,144	17,98	0,09	1,494
15N	2,237	13,16	0,117	2,097
20N	2,899	32,22	0,096	2,431

Siendo:

- $R_{a,1}(\mu\text{m})$ = Rugosidad media aritmética dentro del surco
- $R_{t,1}(\mu\text{m})$ = Rugosidad total dentro del surco
- $R_{a,2}(\mu\text{m})$ = Rugosidad media aritmética fuera del surco
- $R_{t,2}(\mu\text{m})$ = Rugosidad total fuera del surco

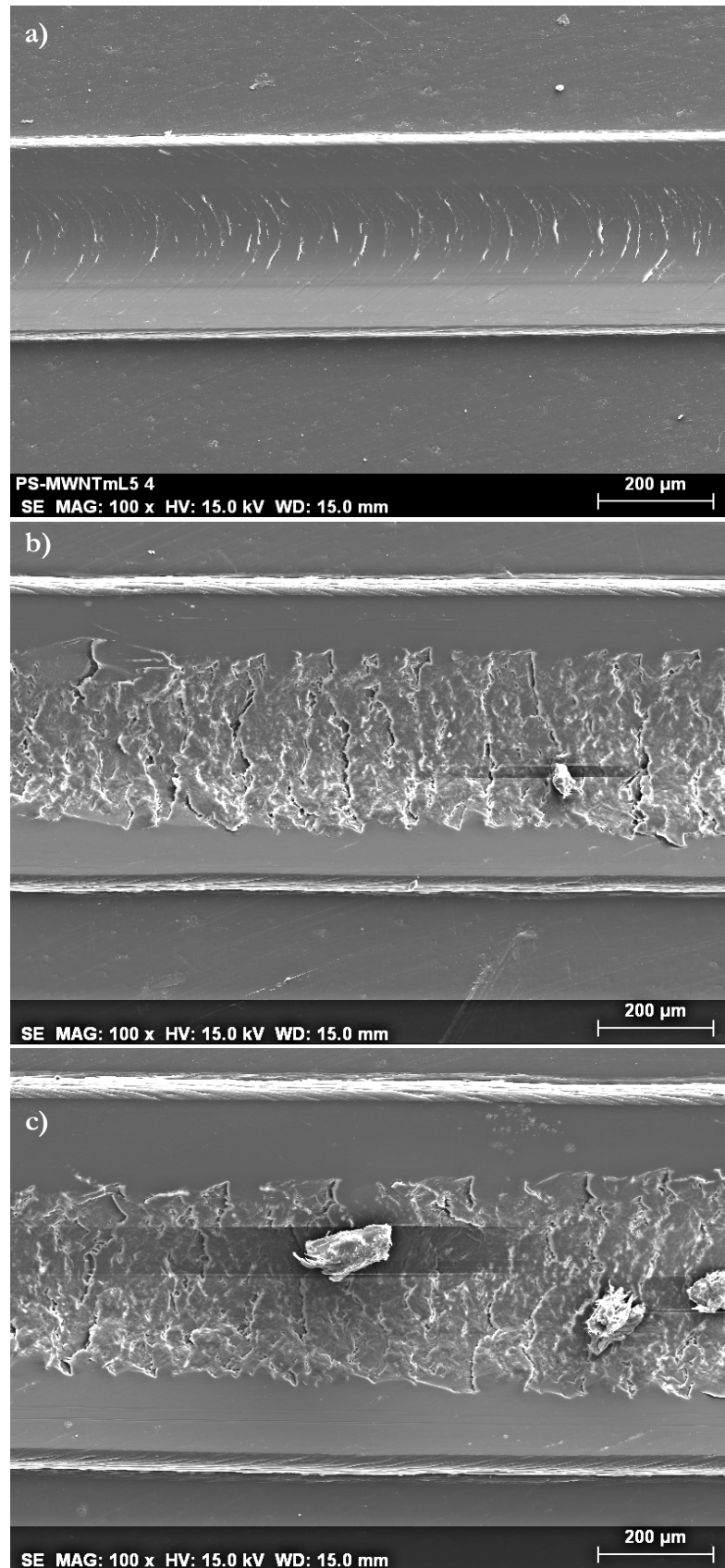
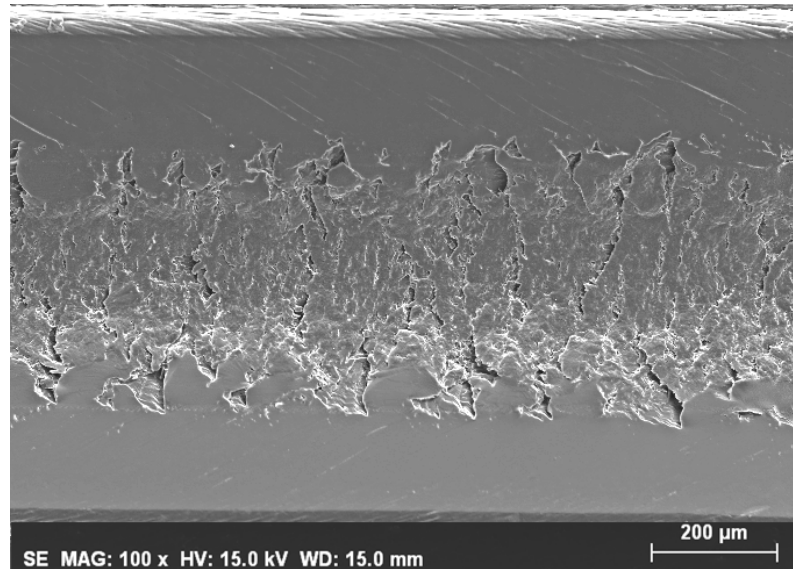


Figura 4.5. Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm: a) 5N; b)10N; c)15N

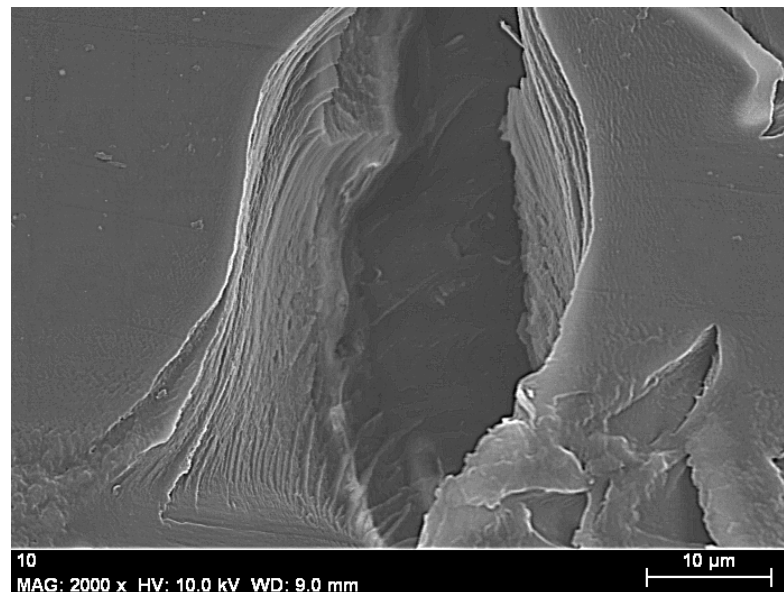
Las rugosidades  $R_a$  y  $R_t$  dentro del surco incrementan con la carga de manera considerable desde los 5N a los 10N. Este aumento de la rugosidad se refleja en un aumento del daño

superficial observado mediante las imágenes SEM (Figura 4.5a y 4.5b). En el incremento de carga de 10N a 15N los valores de  $R_a$  se mantienen prácticamente similares (Figura 4.5b y 4.5c), sufriendo un leve aumento en los valores de rugosidad  $R_a$  y  $R_t$  dentro del surco a 20N de carga. Finalmente, el ensayo a 20N en dirección longitudinal para la probeta de PSMWCNTm es el que mayores grietas y mayor daño superficial va a presentar (Figura 4.6).



**Figura 4.6.** Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado a 20N en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm

Estas grietas formadas en el ensayo a 20N en dirección longitudinal, en probetas de PSMWCNTm, se observan mediante las imágenes SEM a alta magnificación, donde se observa la rotura del material que se produce a causa del rayado (Figura 4.7 y Figura 4.8).

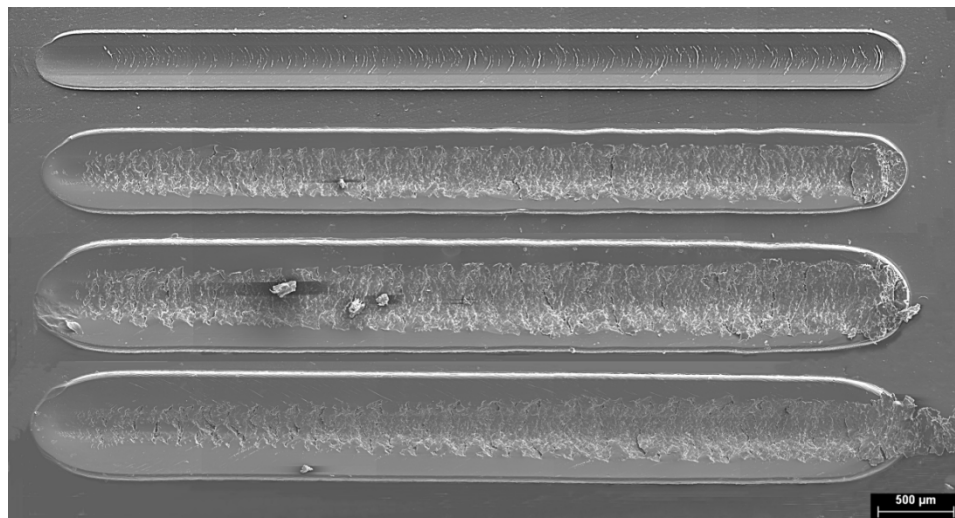


**Figura 4.7.** Imagen SEM del interior de una grieta en el ensayo de multirrayado a 20N en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm



**Figura 4.8.** Imagen SEM del interior de una grieta en el ensayo de multirrayado a 20N en dirección longitudinal en probetas de PSMWCNTm

En lo que se refiere a las características físicas de las huellas en función de la carga en probetas de poliestireno con nanotubos de carbono modificado, se realizaron imágenes de las huellas completas donde se muestra (Figura 4.9) cómo la anchura y profundidad de la huella se incrementa cuanto mayor es la carga que se aplica.



**Figura 4.9.** Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal

También podemos apreciar, en dicha figura, la aparición de grietas en el sentido transversal de la dirección del indentador y paralelas entre sí, denominado crazing, y su comparativa en función de la carga en la Figura 4.9. Además se observa una acumulación de material en el tramo final de la huella cuanto mayor es la carga, siendo nula en el caso de 5N.

Como detalle podemos ver como aparece en la cabeza de comienzo de huella a 15N desprendimiento de material (Figura 4.10).

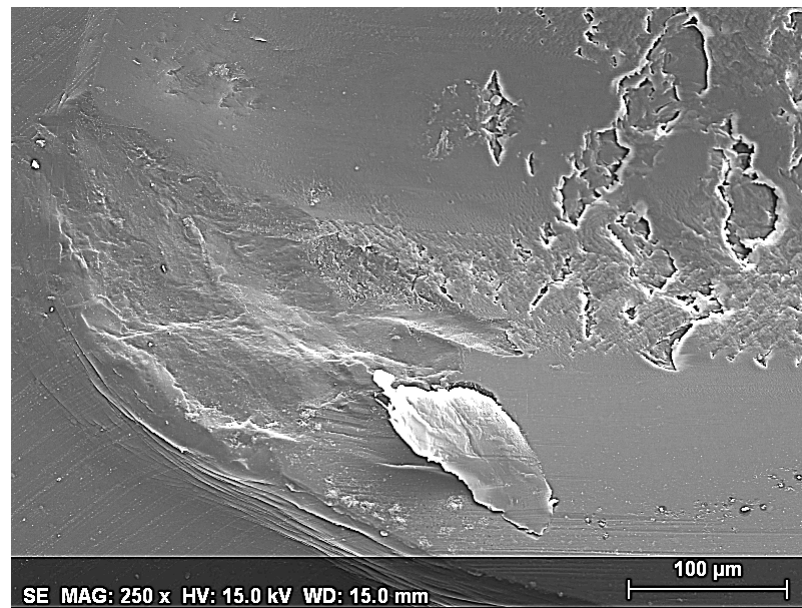


Figura 4.10. Imagen SEM de la cabeza del comienzo de huella bajo carga de 15N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal

Si observamos las Figuras 4.11 y 4.12 podemos afirmar que la huella es más ancha y más profunda cuanto mayor es la carga aplicada.

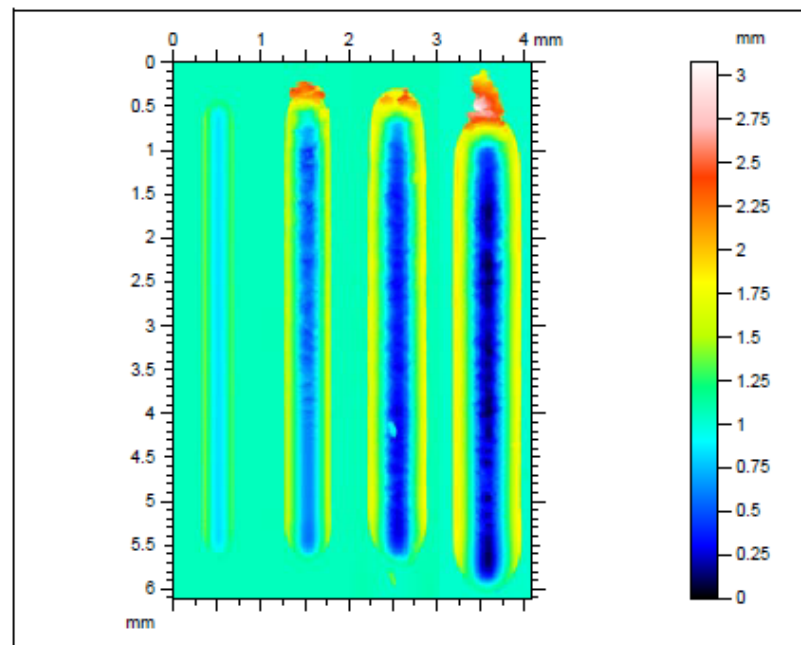
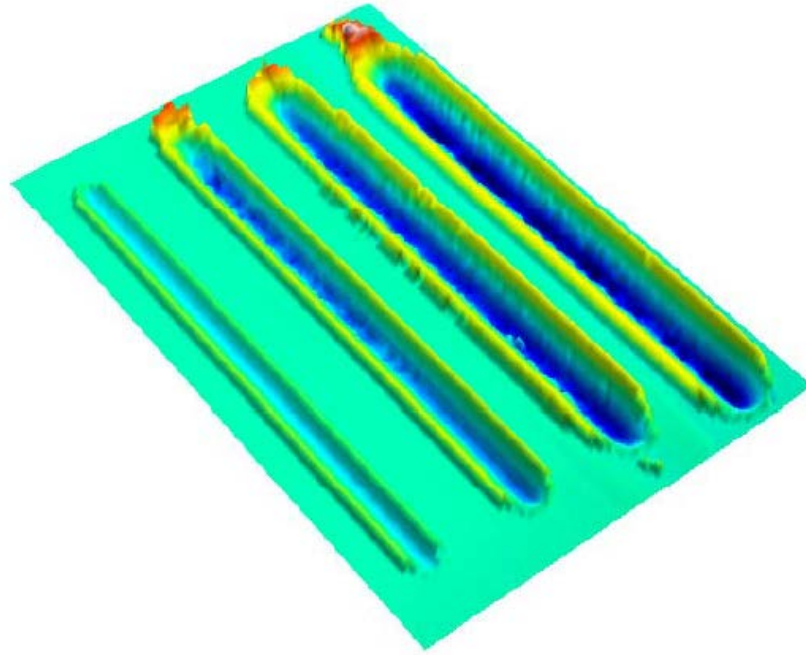


Figura 4.11. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal





**Figura 4.12. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal**

En la Tabla 4.2 se muestra el área transversal dentro y fuera del surco.

**Tabla 4.2. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal**

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt.Máx ( $\mu\text{m}$ )
5N	2862	3269	6131	22,57	33,9
10N	8297	8460	16757	46,97	52,92
15N	15586	12796	28382	71,63	68,43
20N	23237	16742	39979	91,96	78,34

Siendo:

- $A1(\mu\text{m}^2)$  = Área interior
- $A2+A3(\mu\text{m}^2)$  = Área exterior
- $A_T(\mu\text{m}^2)$  = Área total =  $A1+A2+A3$
- Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ ) = Profundidad máxima
- Alt.Máx ( $\mu\text{m}$ ) = Altura máxima

También es interesante comparar la suma de las áreas del perfil de la huella que quedan por encima de la línea base ( $A1+A2$ ) con el área de corte transversal de la huella que queda por debajo de la línea base ( $A3$ ), de acuerdo a como se aprecia en la Figura 4.13.

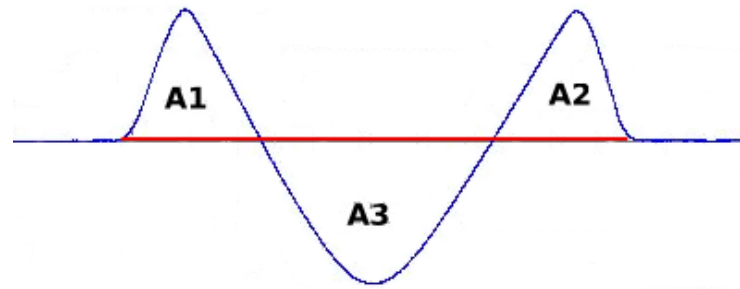


Figura 4.13. Perfil de áreas por encima y por debajo de la línea base.

En la Figura 4.14 representamos los datos obtenidos para la suma de áreas en los rayados en probetas de tracción en dirección longitudinal.

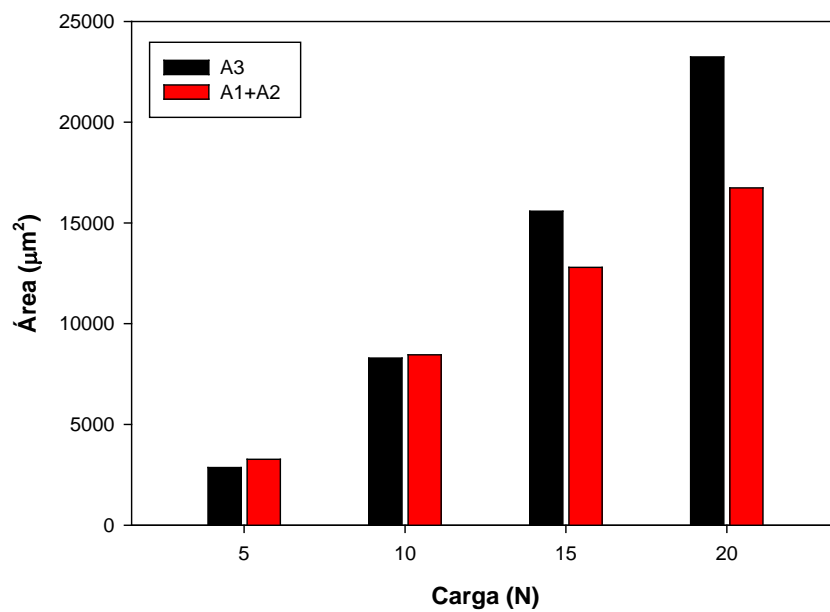


Figura 4.14. Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.

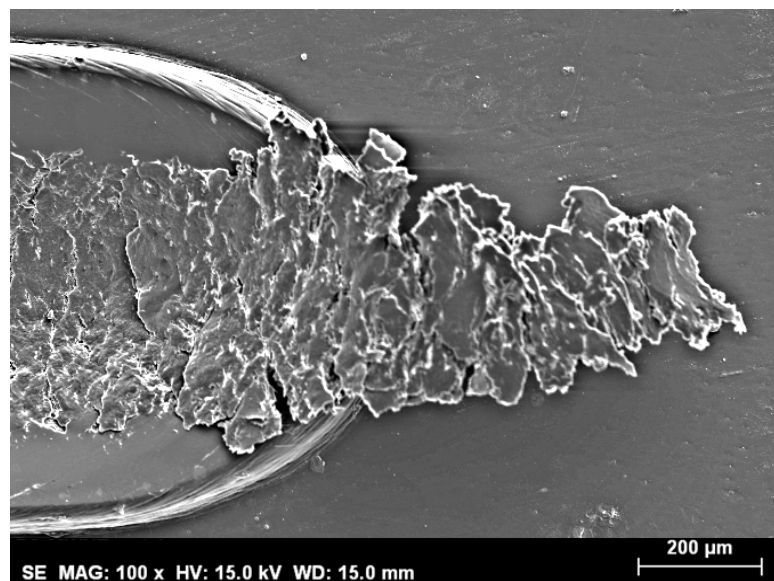


Figura 4.15. Imagen SEM de la cabeza final de huella bajo carga de 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección longitudinal.



Se observa como a cargas de 5N y 10N la suma de áreas  $A1+A2$  coincide con  $A3$  por lo que se produce un desplazamiento del PSMWCNTm hacia el exterior de la huella mediante deformación plástica, lo que se conoce como proceso de arado. Para cargas superiores (15N y 20N) se cumple que  $A3 > A1+A2$  y por lo tanto además del proceso de arado se produce un proceso de corte donde el material es desprendido en forma de partículas (ver Figura 4.5b y 4.5c) o arrastrado al final de la huella como se puede ver en la Figura 4.15. [92]

#### 4.2.1.2. Resultados de ensayo en probetas de tracción en dirección transversal. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.16, donde se recogen los datos obtenidos en la profundidad de penetración en función del número de rayados, se observa como aumenta la  $P_d$  con el número de rayados, del mismo modo que existe una mayor profundidad de penetración cuanto mayor es la carga.

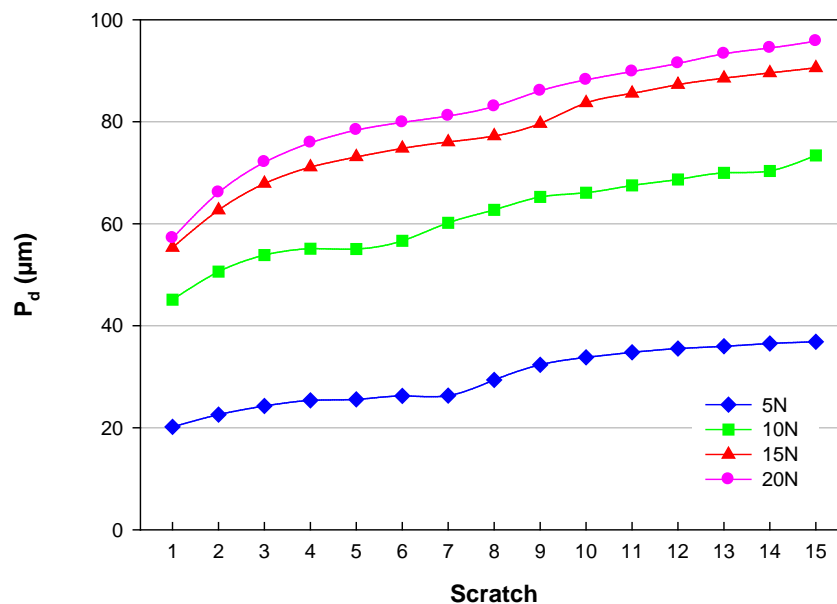


Figura 4.16. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal

Si comparamos el incremento de la  $P_d$  tras 15 rayados en función de la carga se puede comprobar como a mayor carga de penetración mayores son los incrementos de la profundidad, estabilizándose prácticamente a partir de 15N de carga donde los valores de profundidad de penetración inicial y final como su evolución a lo largo de los 15 rayados, con respecto a 20N de carga, son prácticamente idénticos.

También se puede ver como existe un cambio de pendiente puntual en las profundidades de penetración entre los 6-8 rayados, según la carga aplicada.

### Profundidad residual

Los valores de profundidad residual en probetas de tracción en dirección transversal se presentan en la Figura 4.17.

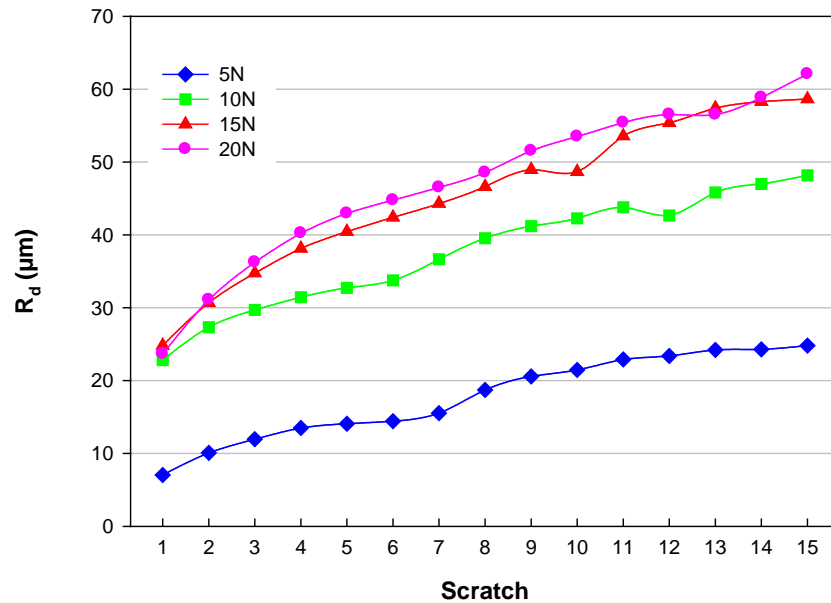


Figura 4.17. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal

Se observa como la profundidad residual con respecto al número de rayados tiene, prácticamente, una dependencia asintótica para los ensayos entre cargas de 15 y 20N, y una evolución muy similar.

Pero en el caso de carga a 5N y 10N se presenta un pequeño cambio de pendiente en profundidad residual después de los 7 y 6 rayados respectivamente, lo que puede atribuirse a que el PSMWCNTm cambia de mecanismo de abrasión a una transición a desgaste más severo.

Hemos de destacar también que para cargas entre 10N y 20N los valores de penetración residual tras el primer rayado son idénticos.

### Recuperación viscoelástica

En la siguiente Figura 4.18 podemos observar como aparentemente no existe una dependencia del porcentaje de recuperación del PSMWCNTm con respecto a la carga, debido a que se comportan de manera similar.

Sí podemos decir que el porcentaje de recuperación viscoelástica para las cargas de 5N, 10N, 15N y 20N tras los 15 rayados se sitúa en torno al 35%.

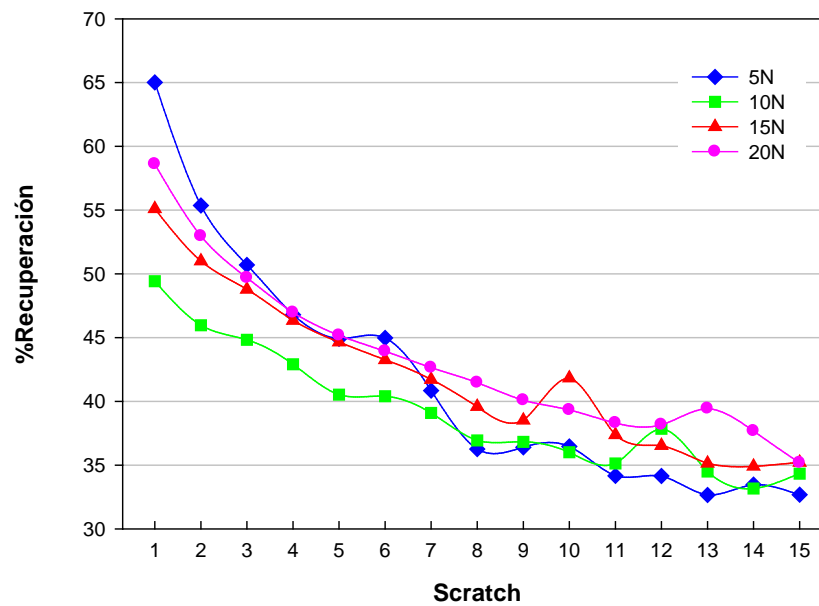


Figura 4.18. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal

#### Coefficiente de fricción

En la Figura 4.19 se muestra los valores de fricción en función de la carga en los ensayos en dirección transversal. Se comprueba como para cargas entre 10-20N este valor disminuye en los rayados iniciales. Tal y como ocurría para el ensayo de multirrayado en dirección longitudinal.

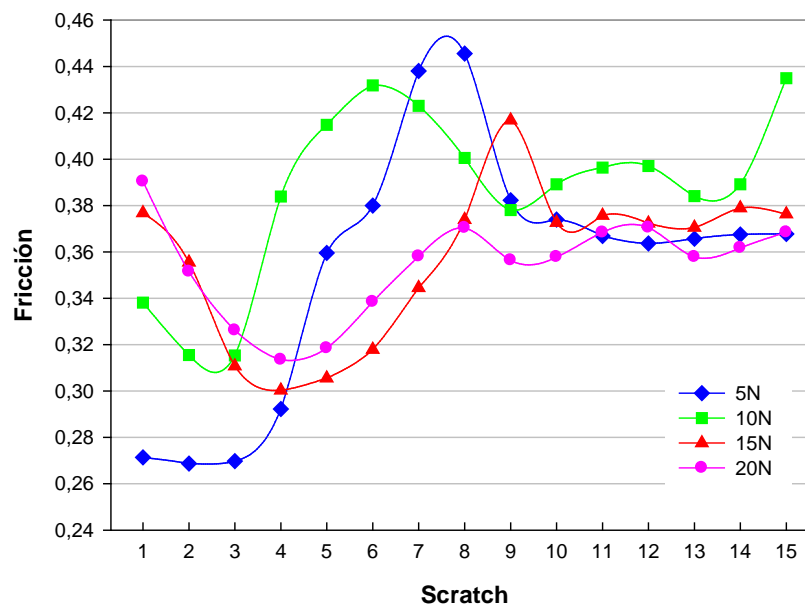


Figura 4.19. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal

Sin embargo, para las cargas de 5N, 15N y 20N la fricción se estabilizan en torno a un mismo valor tras los 15 rayados,  $f \approx 0,37$ . No siendo así en el caso de 10N donde este tiene un comportamiento parecido hasta el rayado 15 donde el valor de fricción aumenta, situándose en 0,43.

También se muestra como para los casos de 5N y 10N los valores del coeficiente de fricción son mayores a los iniciales, no siendo así para los de 15N y 20N que se produce un leve decrecimiento.

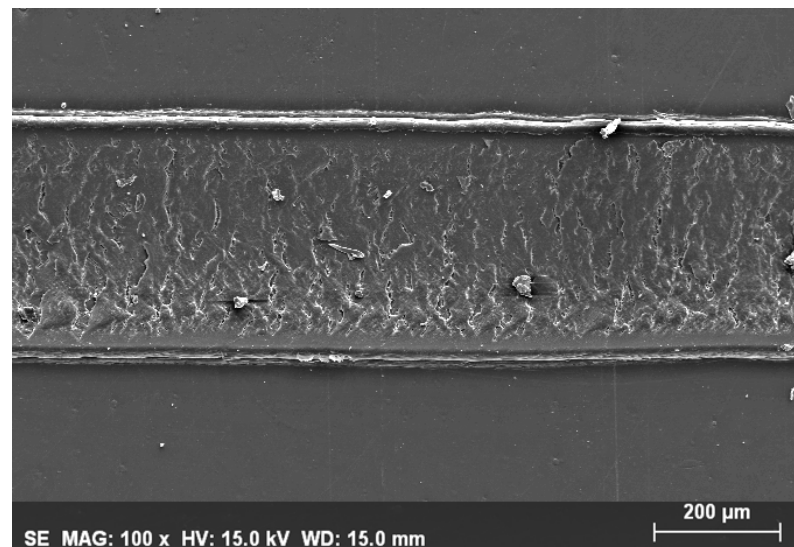
### Caracterización

A continuación se muestra en la Tabla 4.3 las rugosidades obtenida mediante el perfilómetro tras los 15 rayados para las cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

**Tabla 4.3. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en probetas de PSMWCNTm en dirección transversal**

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
5N	1,431	17,45	0,085	1,053
10N	2,673	34,66	0,089	1,022
15N	2,247	16,6	0,074	1,128
20N	2,658	18,59	0,078	1,153

Observando la Tabla 4.3 vemos que el parámetro de rugosidad media aritmética y el de rugosidad total dentro del surco incrementa con la carga de manera considerable a los 5N con respecto a la superficie sin rayar, presentando un daño superficial significativo (Figura 4.20).



**Figura 4.20. Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado a 5N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm**

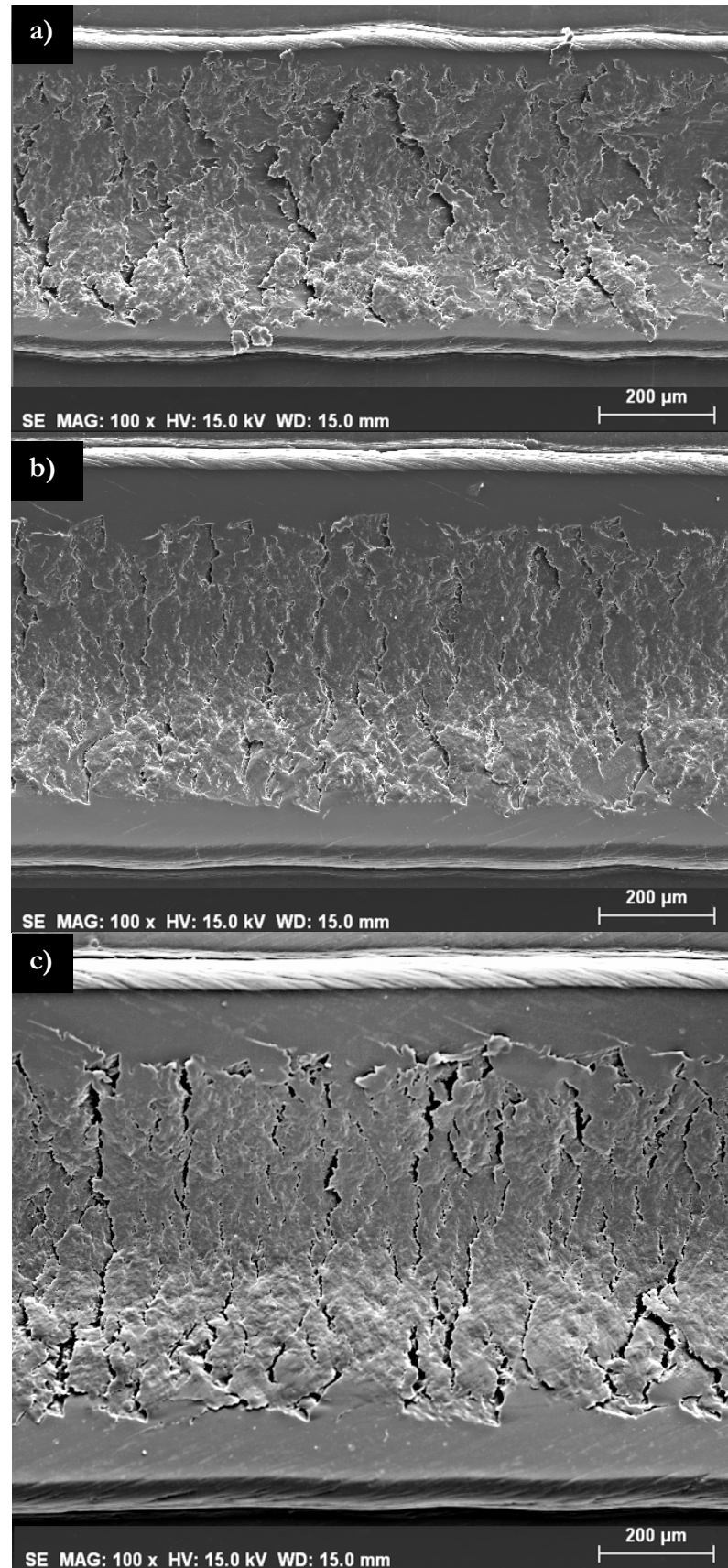


Figura 4.21. Imágenes SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm: a)10N; b)15N; c)20N

Del mismo modo se muestra un incremento en los valores de rugosidad media y total a los 10N, para el PSMWCNTm en dirección transversal.

En la Figura 4.21 se observan las imágenes SEM del interior del surco para 10N, 15N y 20N, donde se muestra como el daño superficial es severo y muy similar en los tres casos.

En cuanto a la Figura 4.22 se muestran la huellas generadas bajo todas las cargas. En ella se puede apreciar como la anchura y profundidad de la huella se incrementa cuanto mayor es la carga que se aplica.

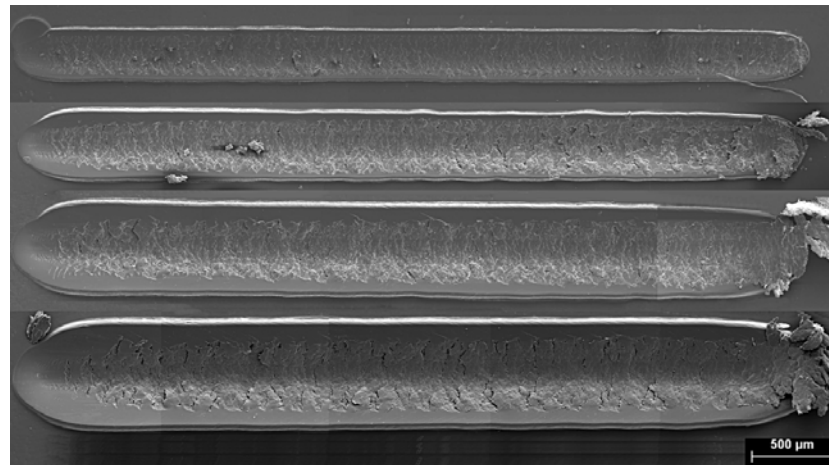


Figura 4.22. Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal

También se observa, como a baja carga las grietas son más abundantes que en el caso de rayado en dirección longitudinal y como aparece más partículas en su superficie. Así como se observa una acumulación de material en el tramo final de la huella cuanto mayor es la carga, incluso en el caso de 5N como se muestra en la Figura 4.23.

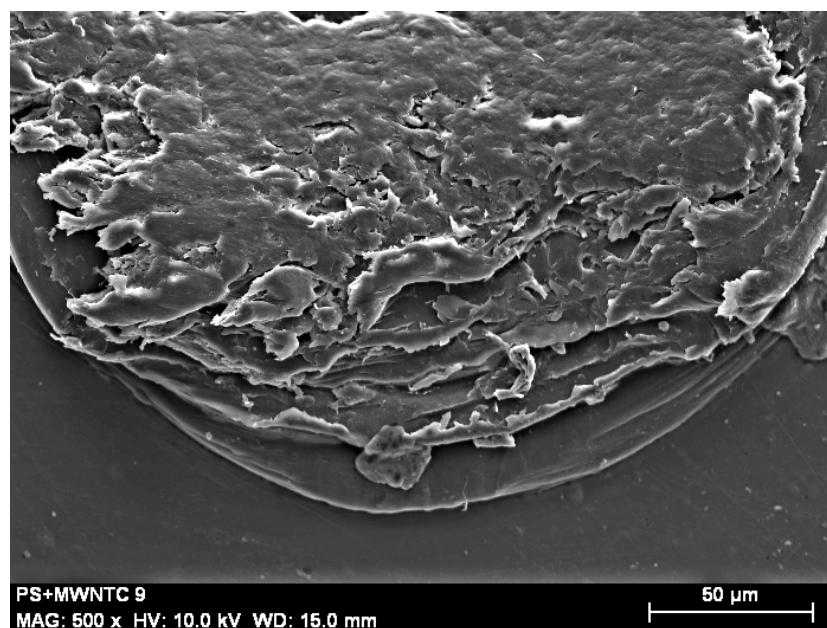


Figura 4.23. Imagen SEM de la cabeza final de huella en el ensayo de multirrayado a 5N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm

Además hemos estudiado por microscopía el interior de una grieta del ensayo de multirrayado a 15N (Figura 4.24 y Figura 4.25) donde se aprecian la rotura de material del PSMWCNTm.

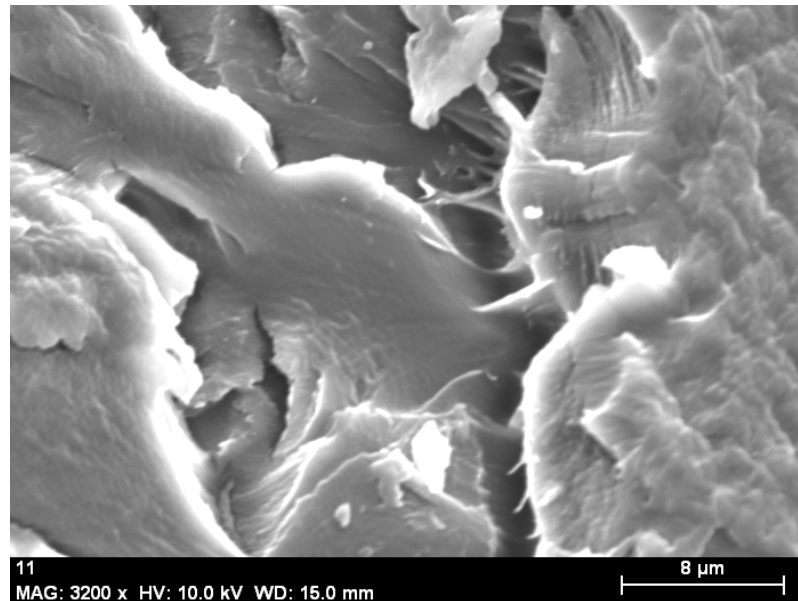


Figura 4.24. Imagen SEM del interior de huella en el ensayo de multirrayado a 15N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm



Figura 4.25. Imagen SEM del interior de huella en el ensayo de multirrayado a 15N en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm

Tanto la profundidad de la huella como la anchura, para el ensayo de multirrayado en dirección transversal de probetas de PSMWCNTm, puede observarse la imágenes fotográficas 3D (Figuras 4.2 y Figura 4.27). En la Tabla 4.4 se registran las dimensiones de las huellas.

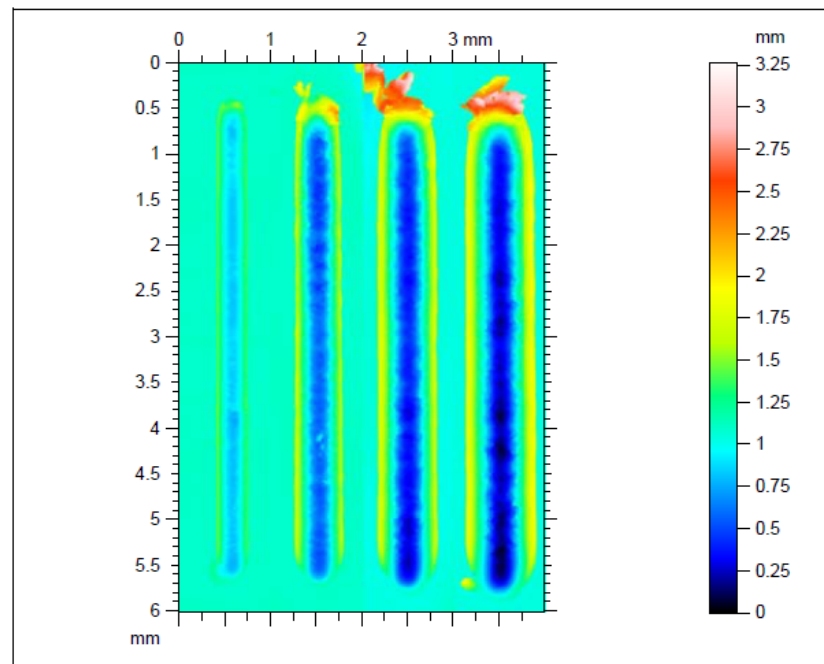


Figura 4.26. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal

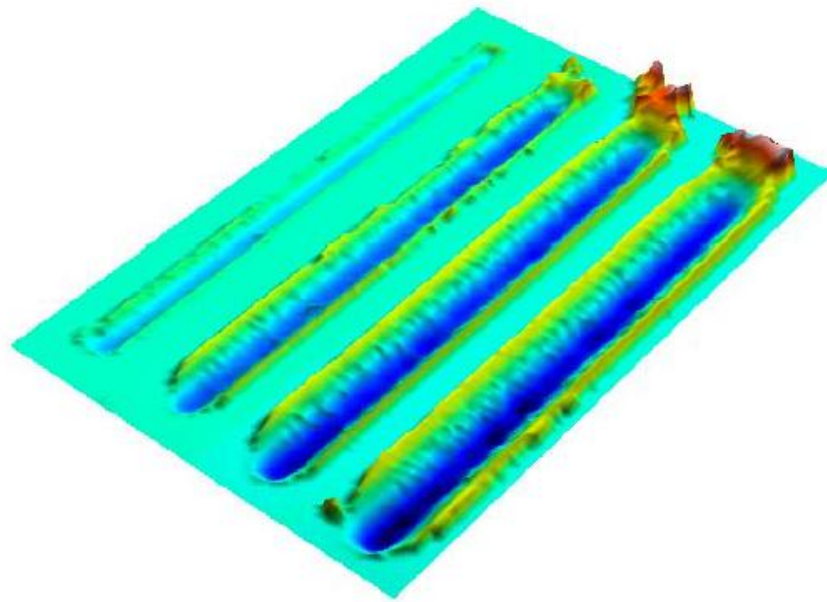


Figura 4.27. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal

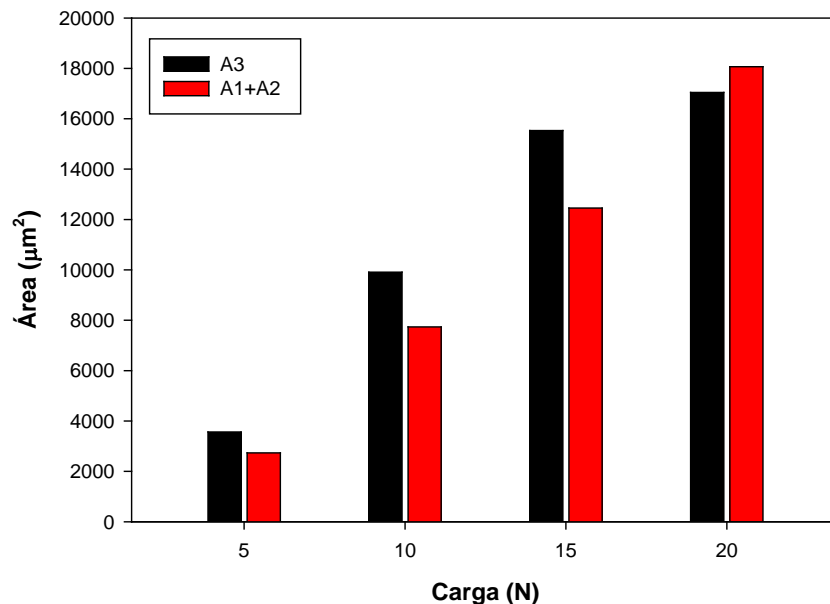


**Tabla 4.4.** Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en dirección transversal en probetas de PSMWCNTm

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt.Máx ( $\mu\text{m}$ )
5N	3562	2733	6295	25,69	29,83
10N	9907	7734	17641	52,41	47,38
15N	15532	12458	27990	70,79	64,73
20N	17045	18068	35113	75,1	18,51

Como se observa en la Tabla 4.4 existe una relación directa entre el tamaño del surco y el material acumulado en el borde de huella y la carga que se aplica.

Repetimos el estudio de la suma de áreas en probetas de tracción en sentido transversal, recogido en la Figura 4.28.



**Figura 4.28.** Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en dirección transversal.

En la suma de áreas del ensayo de multirrayado en dirección transversal para el PSMWCNTm se puede observar como para las cargas de 5N, 10N y 15N existen dos procesos de deformación, debido a que  $A3 > A1+A2$ : por un lado el proceso de arado donde se produce una deformación plástica del material el cual es desplazado hacia los bordes de la huella, y por otro lado el proceso de corte donde el material desplazado es eliminado en forma de partículas. Esto puede verificarse atendiendo a la Figuras 4.29.

Para el ensayo en dirección tranversal a 20N de carga, se obtiene que  $A1+A2 \sim A3$ , por lo que se produce un proceso de arado. [93]

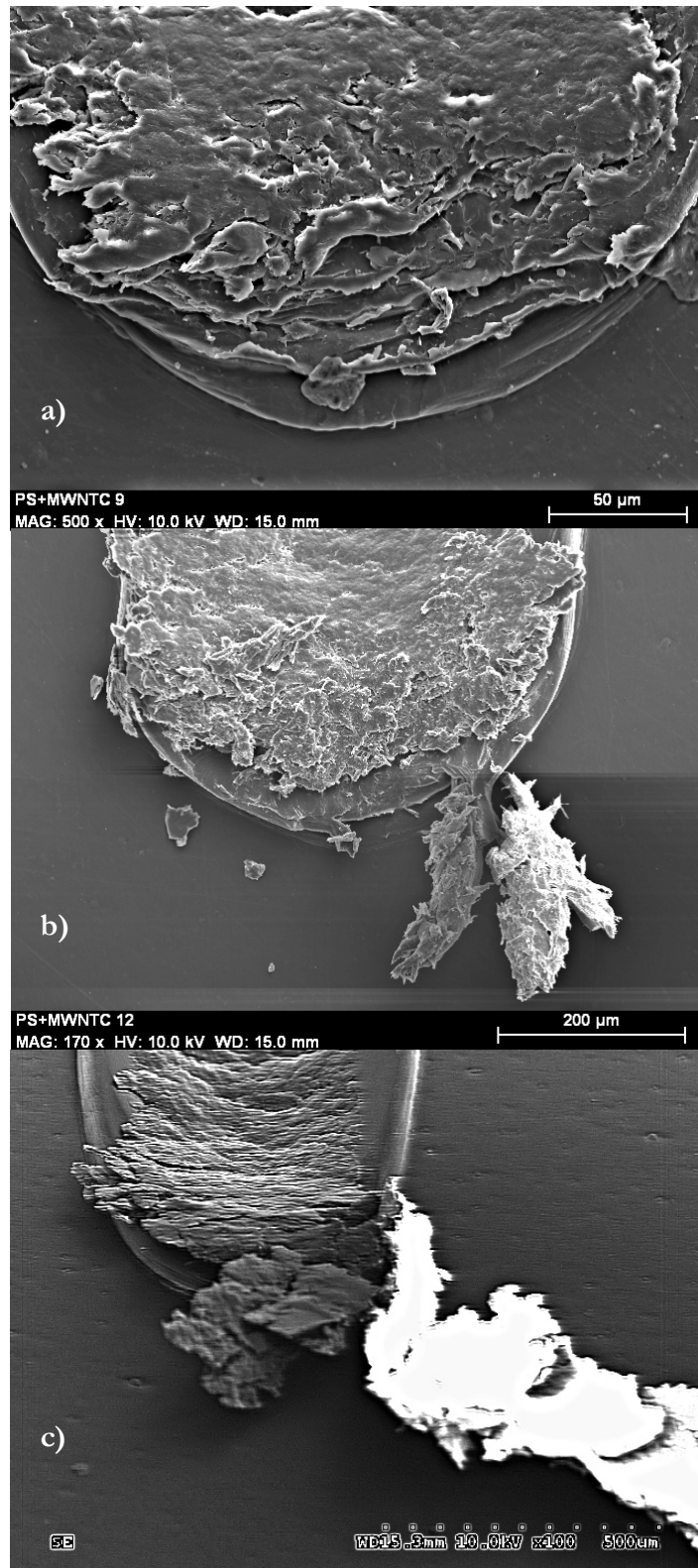


Figura 4.29. Imágenes SEM de la cabeza final de huella del ensayo de multirrayado en probetas de tracción en dirección transversal de PSMWCNTm: a)5N; b)10N; c)15N.

#### 4.2.1.3. Resultados de ensayo en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.30 se recogen los datos obtenidos en la profundidad de penetración para los ensayos en discos inyectados, en los que se presenta un aumento de estos valores con los múltiples rayados y con el incremento de la carga.

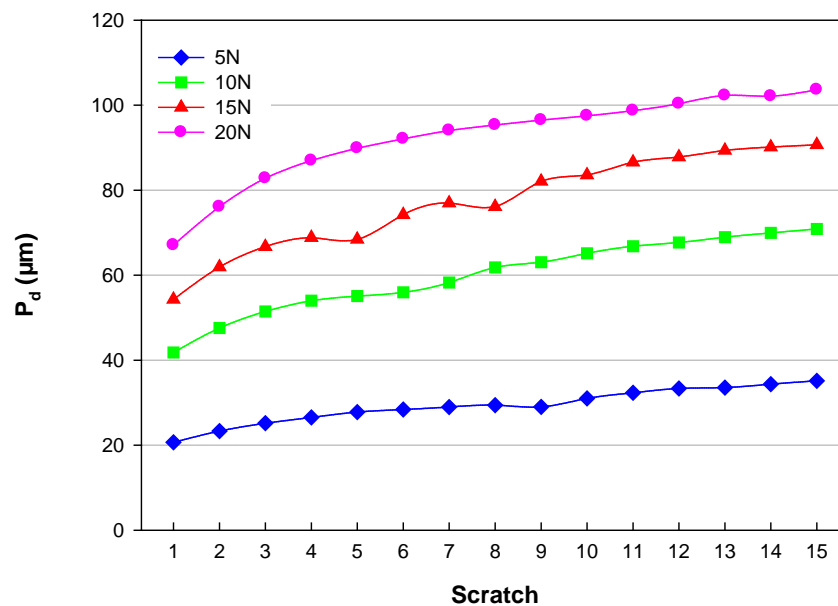


Figura 4.30. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm

Cabe destacar que todos los ensayos multirrayado en discos inyectados tienen una cierta dependencia asintótica, no siendo tan marcada así para el caso de 15N donde aparecen cambios de pendiente en los rayados 5 y 8.

##### Profundidad residual

La profundidad residual obtenida en el disco comprimido para todas las cargas se muestra en la Figura 4.31 en el que se puede observar como al aumentar la carga y el número de rayados estos valores aumentan.

Como se muestra la profundidad residual con respecto al número de rayados tiene una dependencia asintótica para el ensayo de 10N.

En los casos de 5N y 15N se producen incrementos significativos de la profundidad residual después de los 9 rayados para el caso de 5N, y de los 5 y 9 en el caso de 15N. Esto se puede atribuir al cambio de mecanismo de abrasión que aparece a partir de esos puntos para cada carga, lo que significa una transición a desgaste más severo para cada caso.

También se refleja en la Figura 4.31 como a partir de rayado 13 para 20N de carga el valor de profundidad residual se vuelve prácticamente constante, coincidiendo con la profundidad residual obtenida tras 15 rayados a 15N de carga.

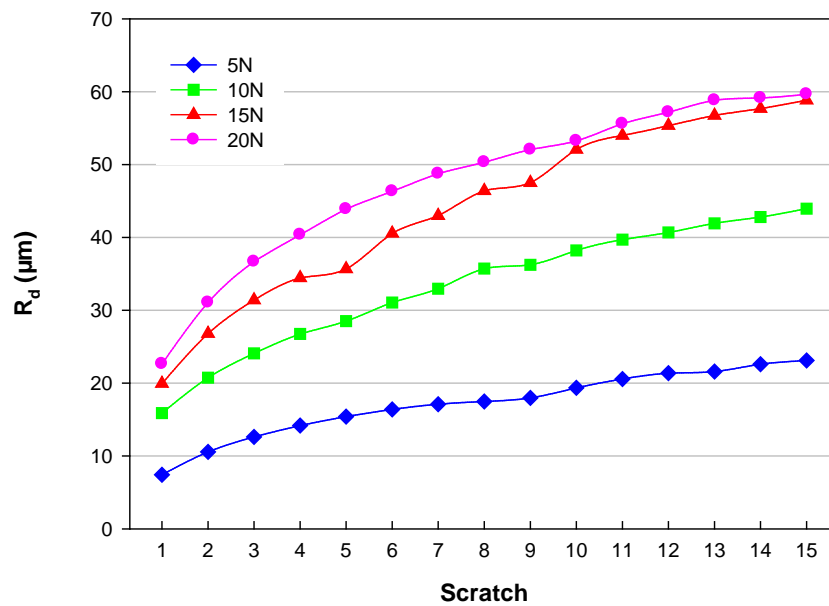


Figura 4.31. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm

### Recuperación viscoelástica

En la siguiente Figura 4.32 podemos observar como aparentemente no existe una dependencia del porcentaje de recuperación del PSMWCNTm con respecto a la carga.

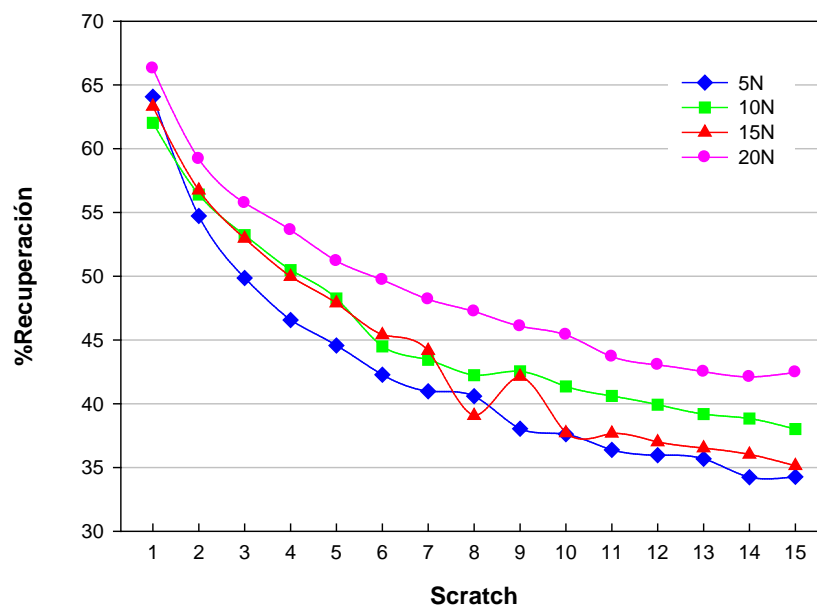


Figura 4.32. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm

Sí podemos decir que los porcentaje de recuperación viscoelástica tras el primer rayado entre 5-15N se sitúa en torno al 63%, mientras que en el caso de 20N es ligeramente superior, %R=66.

### Coeficiente de fricción

En cuanto a la variación del coeficiente de fricción que se muestra en la Figura 4.33 se observa como en los rayados iniciales se produce una disminución con respecto al primer rayado para todas las cargas aplicadas.

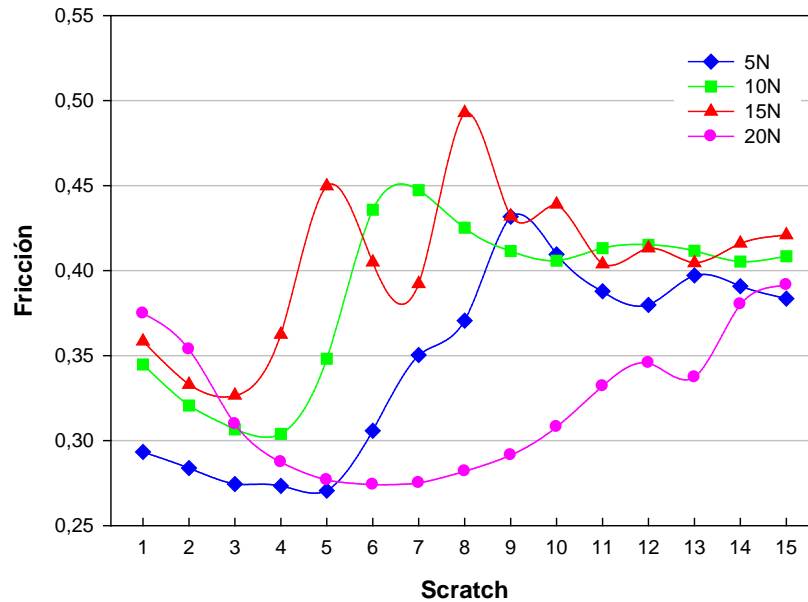


Figura 4.33. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos inyectados de PSMWCNTm

Sin embargo, se puede observar como la fricción aumenta después de los primeros 3-7 rayados y se estabilizan en torno a un mismo valor tras los 15,  $f \approx 0,40$ . Este valor de fricción se puede comprobar que es mayor al obtenido en el primer rayado para todas las cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

### Caracterización

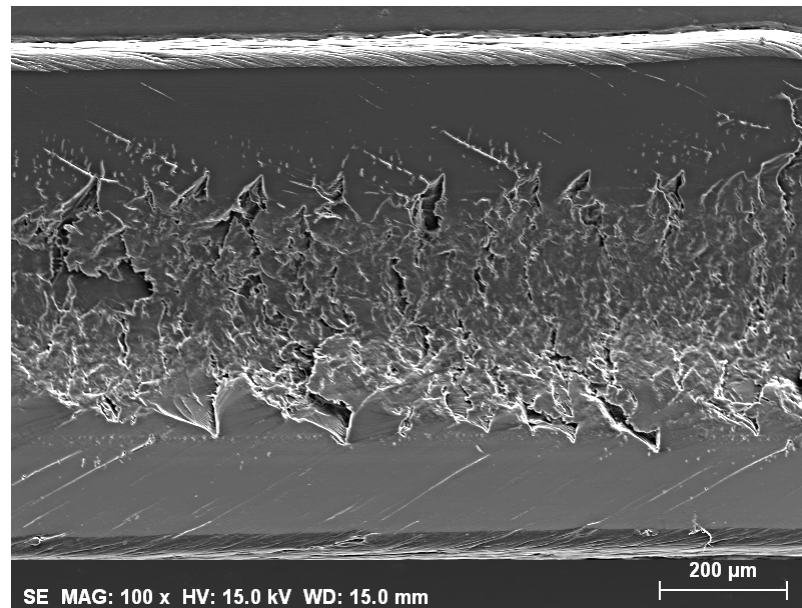
En la Tabla 4.5 las rugosidades obtenida mediante el perfilómetro tras los 15 rayados para las cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

Tabla 4.5. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en discos inyectados de PSMWCNTm

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
5N	1,814	11,1	0,178	2,004
10N	2,036	14	0,177	1,461
15N	2,011	14,94	0,147	2,077
20N	2,813	19,94	0,159	1,594

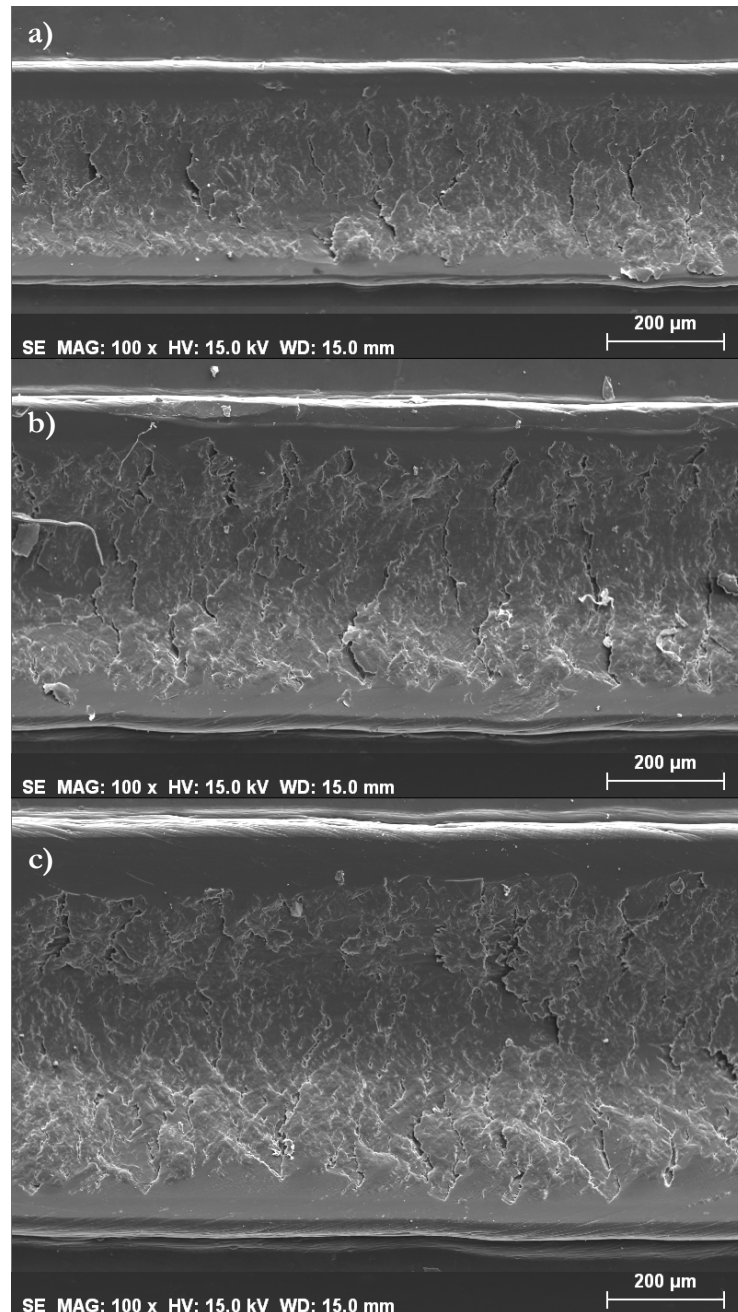
Podemos comprobar, así, como el ensayo a 20N en discos inyectados para discos de PSMWCNTm es el que mayores valores tanto de rugosidad media aritmética dentro del surco

como la rugosidad total tiene, y por tanto será el que mayores grietas y peor acabado superficial va a tener (Figura 4.34).



**Figura 4.34. Imagen SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado a 20N en discos inyectados de PSMWCNTm**

En la siguiente Figura 4.35 se muestra los interiores de huella a 5N, 10N y 15N respectivamente, donde podemos verificar como los daños en la superficie producidos son muy similares, como ya se mostraba en la Tabla 4.5 con los valores de rugosidad media y total dentro del surco.



**Figura 4.35.** Imágenes SEM del interior de huella del ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm: a)5N; b)10N; c)15N

En cuanto a la micrografía de las huellas producidas que se muestra en la Figura 4.36 se observa como la anchura se incrementa cuanto mayor es la carga aplicada.

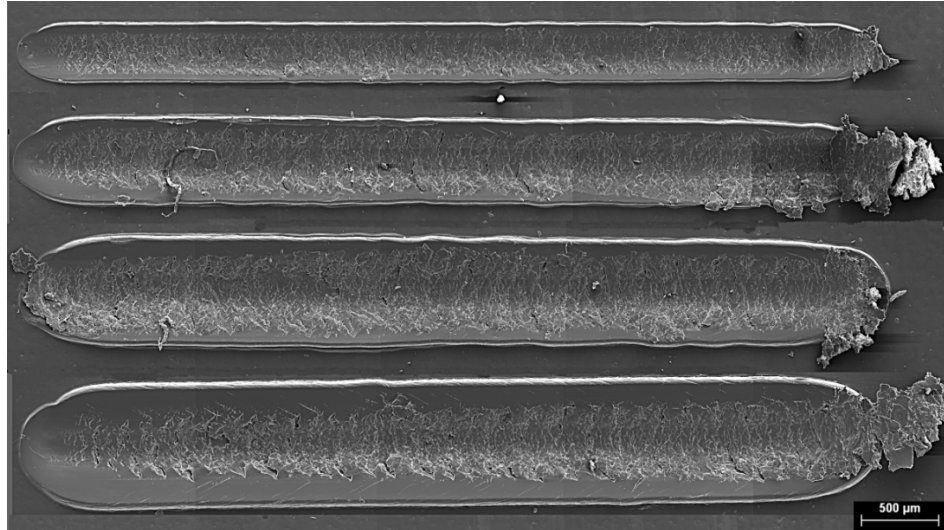


Figura 4.36. Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm

También podemos apreciar como, en este caso, las grietas aparecen sobre todo en los bordes del surco realizado por el indentador (Figura 4.37). Así como se observa una acumulación de material en el tramo final de la huella cuanto mayor es la carga, incluso en el caso de 5N (ver Figura 4.36).

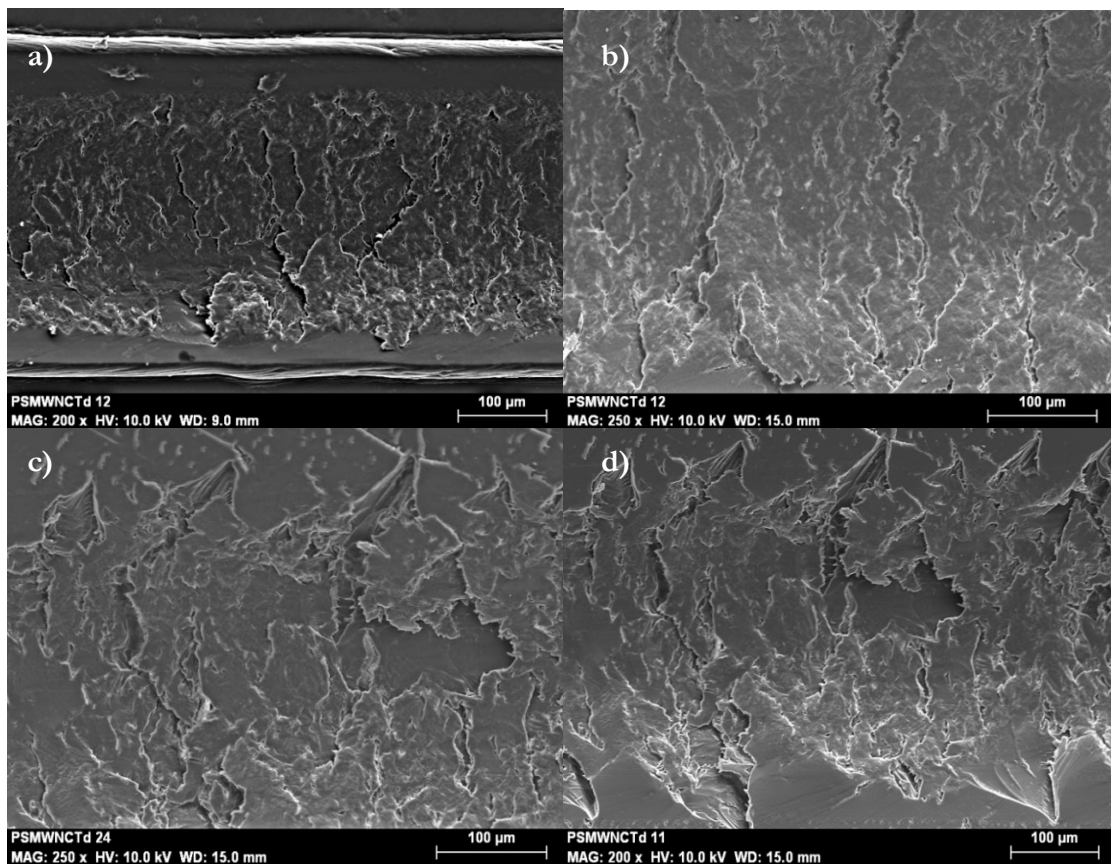


Figura 4.37. Imagen SEM del interior de huella en el ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm bajo carga de: a)5N; b)10N; c)15N; d)20N



A baja carga (5N) las grietas son tan severas que permite observar las fibras en el interior de estas (Figura 4.38).



Figura 4.38. Imagen SEM del interior de una grieta en el ensayo de multirrayado a 5N en discos inyectados de PSMWCNTm

Como detalle a destacar en la Figura 4.39 está la aparición de grietas y desperfectos en el borde del tramo final de la huella a 10N debido a la acumulación de material en este, y la presencia de daños en la cabeza del inicio de la huella a 15N (Figura 4.40).

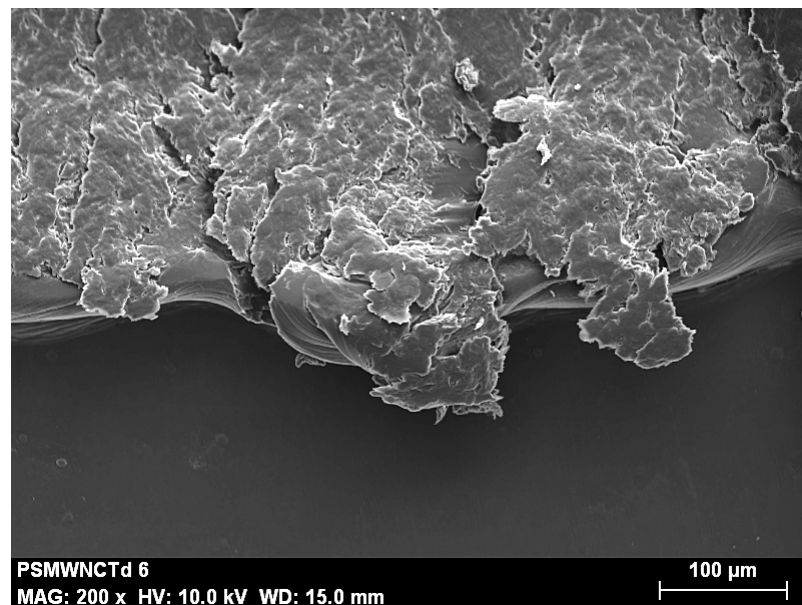


Figura 4.39. Imagen SEM del borde de huella en el tramo final del ensayo de multirrayado a 10N en discos inyectados de PSMWCNTm

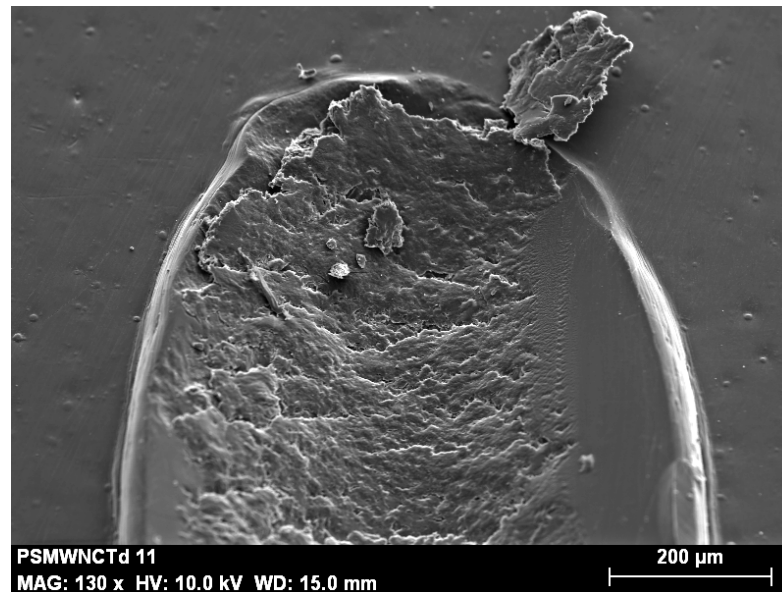


Figura 4.40. Imagen SEM de la cabeza inicial de huella en el ensayo de multirrayado a 15N en discos inyectados de PSMWCNTm

Además de las características por microscopía se presenta la imágenes perfilométricas en 3D de las huellas generadas en las Figuras 4.41 y 4.42; y los resultados de las áreas y profundidades en la Tabla 4.6.

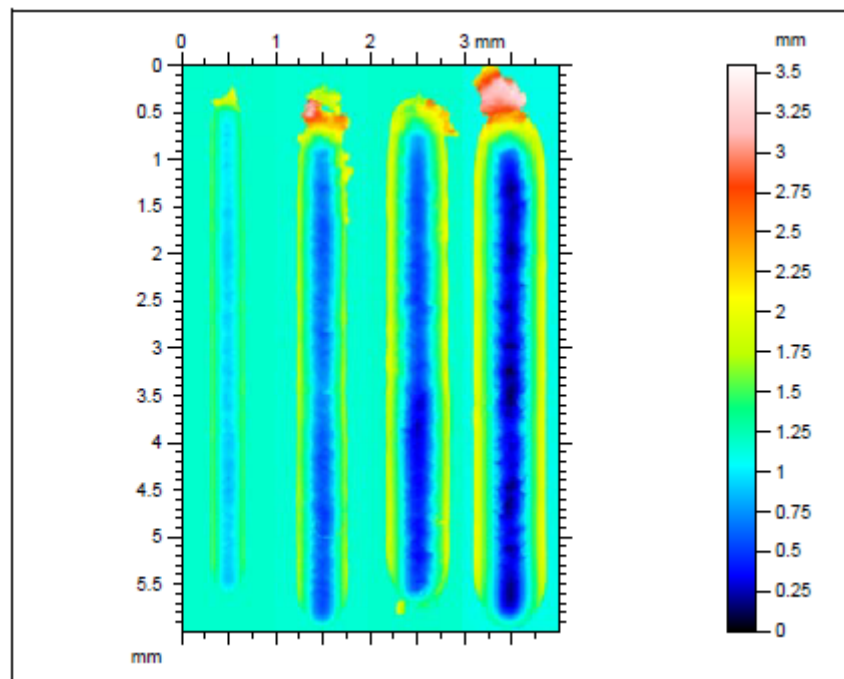


Figura 4.41. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en disco inyectado de PSMWCNTm

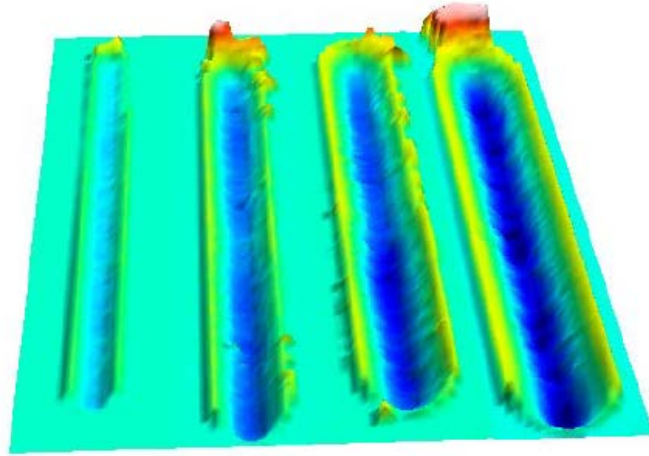


Figura 4.42. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en disco inyectado de PSMWCNTm

Tabla 4.6. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en disco inyectado de PSMWCNTm

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt.Máx ( $\mu\text{m}$ )
5N	3159	2960	6119	23,42	31,95
10N	9644	7396	17040	50,93	51,22
15N	15420	11889	27309	69,99	62,73
20N	20914	17465	38379	84,8	77,33

En la Figura 4.43 representamos los datos obtenidos para la suma de áreas en discos inyectados.

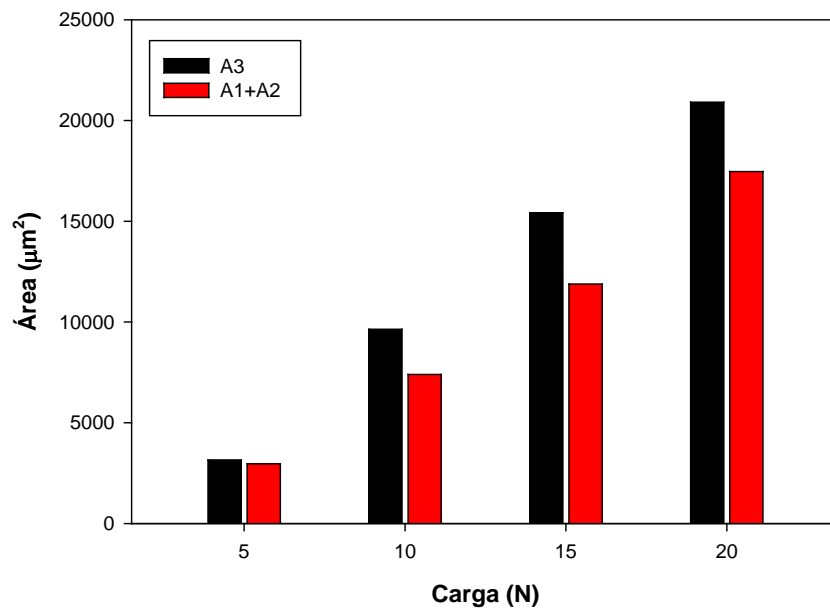


Figura 4.43. Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en disco inyectado.

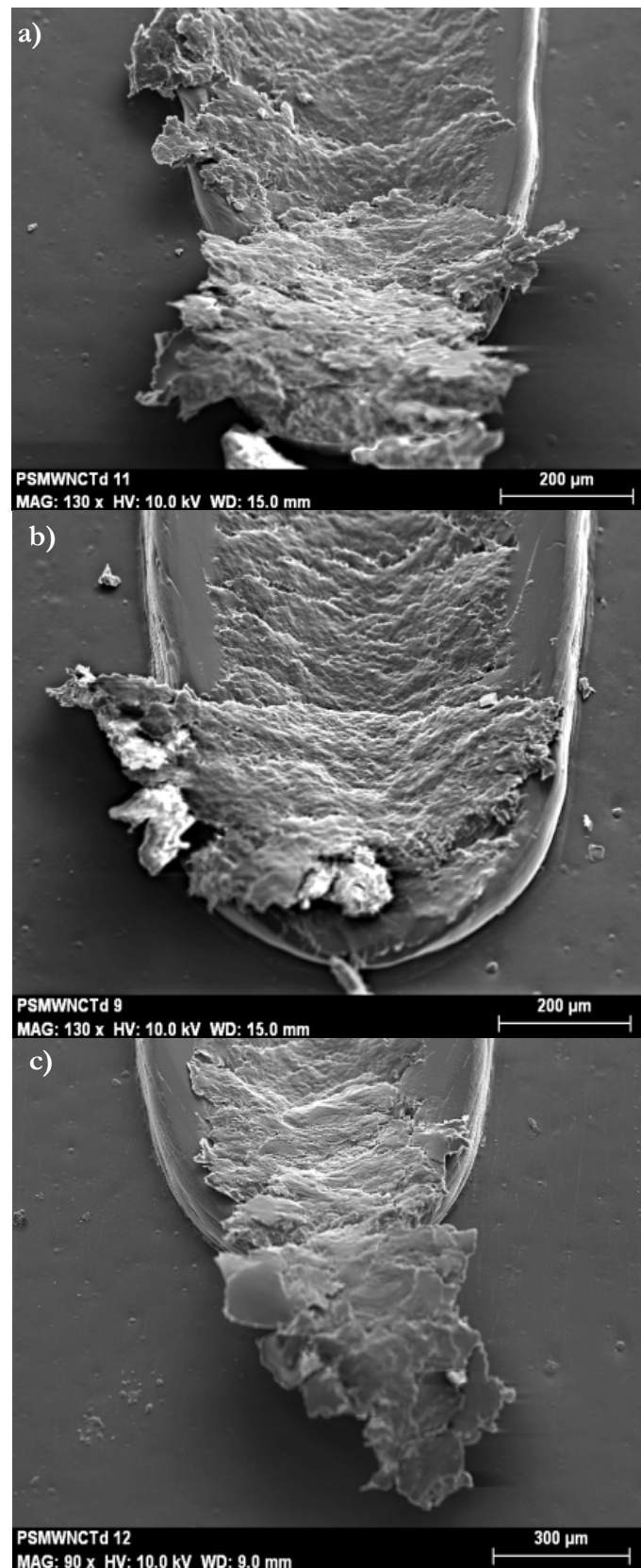


Figura 4.44. Imagen SEM de la cabeza final de huella en el ensayo de multirrayado en discos inyectados de PSMWCNTm bajo carga de: a)10N; b)15N; c)20N

Analizando los resultados se comprueba como a baja carga (5N) la suma de las áreas  $A1+A2 \approx A3$  por lo que se produce un proceso de arado por deformación plástica que desplaza el material a los bordes de la huella sin prácticamente eliminación de material, mientras que para 10N, 15N y 20N se cumple que  $A3 > A1+A2$  por lo que en estos casos existen fenómenos de arado donde el material es desplazado a los bordes de huella debido a la deformación plástica y de corte donde es arrancado el material de la superficie de la huella por medio de partículas y por arrastre de estas al final de la huella, representado en la Figura 4.44.

#### 4.2.1.4. Resultados de ensayo en discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N

##### Profundidad de penetración

Si observamos la profundidad de penetración en discos comprimidos representada en la Figura 4.45 se muestra un aumento con respecto al número de rayados y al aumento de la carga.

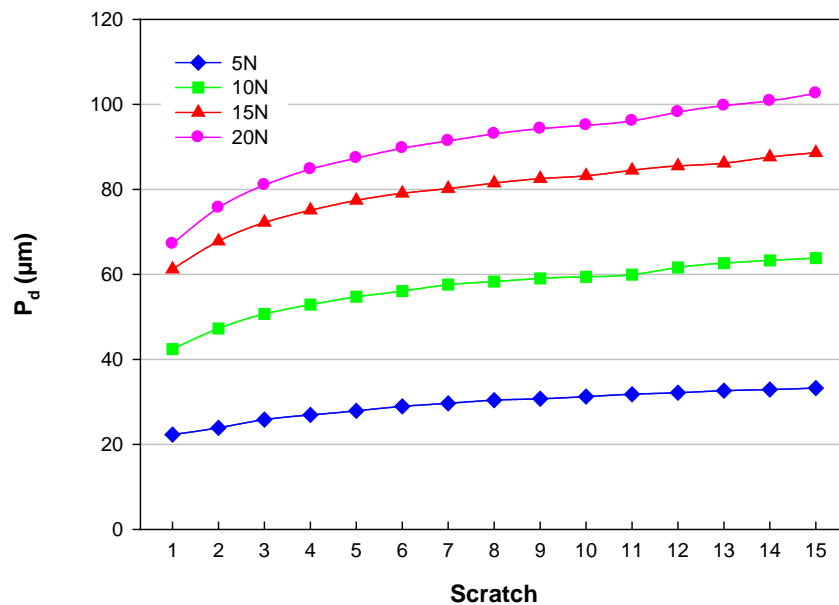


Figura 4.45. Profundidad de penetración en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm

Si comparamos el incremento de la  $P_d$  tras 15 rayados se obtiene a mayor carga un mayor incremento en la profundidad de penetración.

Todos ellos muestran una dependencia asintótica con respecto al número de rayados, sin presentar ningún punto de cambio de pendiente.

##### Profundidad residual

En la Figura 4.46 se representa los valores de profundidad residual obtenidos tras el ensayo de rayado múltiple a diferentes cargas.

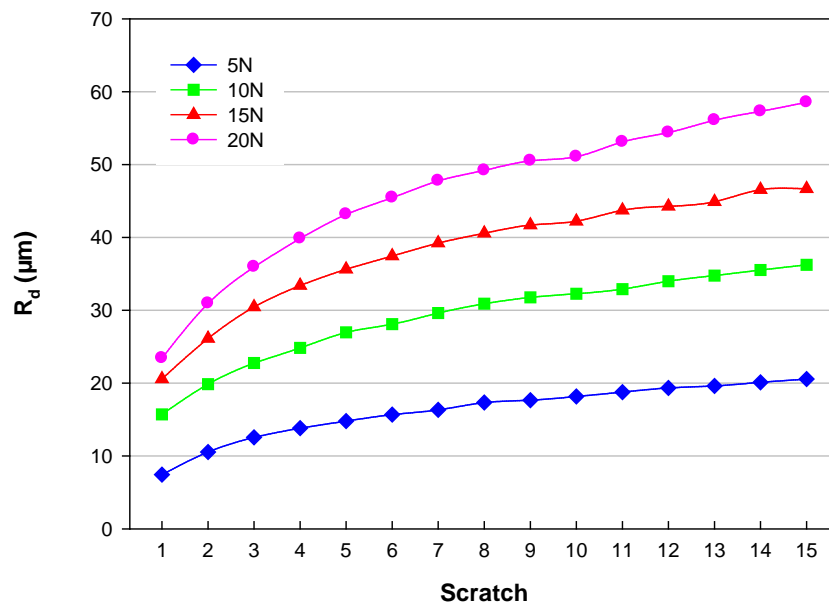


Figura 4.46. Profundidad residual en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm

La profundidad residual, al igual que en los casos anteriores, presenta una dependencia asintótica para los ensayos entre cargas de 5-15N. Pero en el caso de carga a 20N se presenta un incremento de profundidad residual después de 10 rayados, debido a un cambio en el mecanismo de abrasión obteniéndose una transición a desgaste más severo a partir de los 10 rayados a 20N.

#### Recuperación viscoelástica

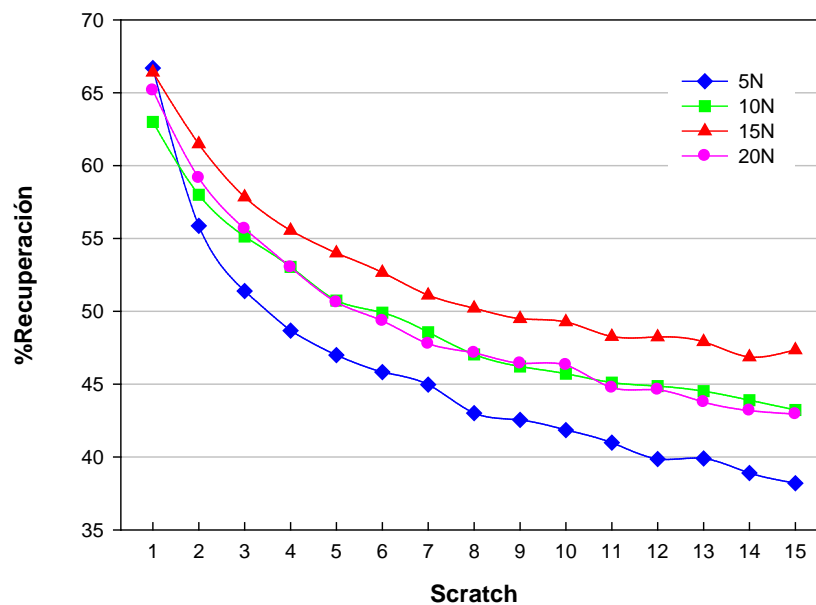


Figura 4.47. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm

En la Figura 4.47 aparentemente no se observa ninguna dependencia del porcentaje de recuperación del PSMWCNTm con respecto a la carga.

Siendo el de mayor porcentaje de recuperación el ensayo multirrayado en disco comprimido a 15N.

### Coefficiente de fricción

Los valores en el coeficiente de fricción en función de la carga quedan representados en la Figura 4.48, donde se comprueba como a 5N este valor se mantiene prácticamente constante tras los 15 rayados, mientras que a 10N, 15N y 20N hay una leve disminución en los coeficientes de fricción con respecto al primero.

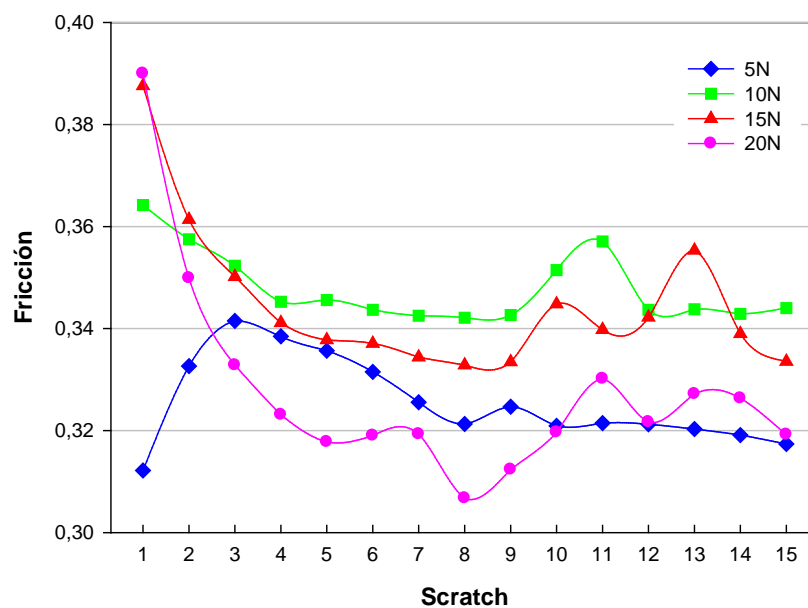


Figura 4.48. Coeficiente de fricción en función del número de rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N en discos comprimidos de PSMWCNTm

### Caracterización

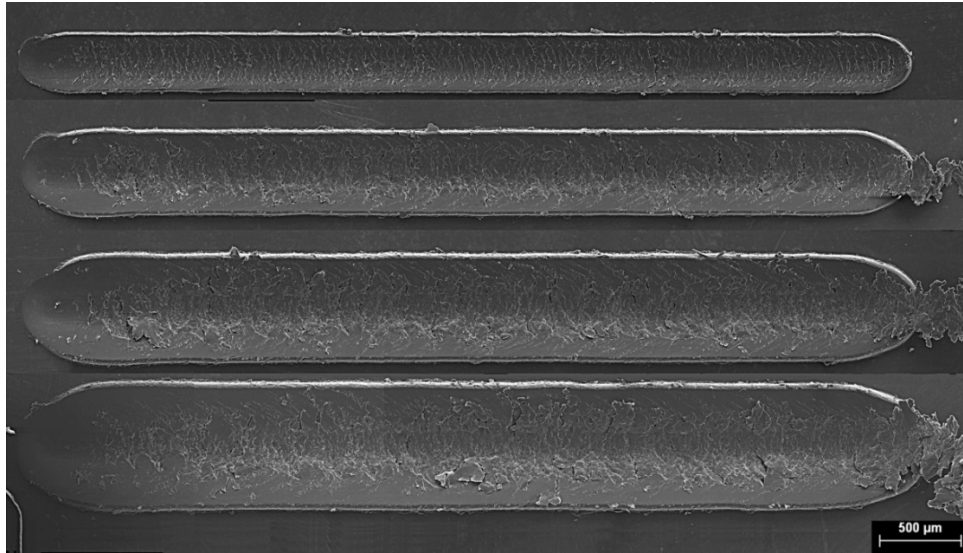
En la Tabla 4.7 se presentan las rugosidades obtenida mediante el perfilómetro tras los 15 rayados para las cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

Tabla 4.7. Rugosidad media aritmética y rugosidad total tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N, tanto dentro como fuera del surco, en discos comprimidos de PSMWCNTm

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
5N	1,005	16,15	0,06	0,724
10N	2,418	18,96	0,056	0,563
15N	2,337	17,32	0,058	1,271
20N	2,651	26,39	0,408	24,39

Tanto la rugosidad media aritmética como la rugosidad total dentro del surco incrementa con la carga desde los 5N a los 10N. Entre los 10N-20N, sin embargo, no existe una diferencia significativa entre los valores de rugosidad.

En lo que se refiere a las características físicas de las huellas se realizaron micrografías de las huellas producidas tras los 15 rayados a las distintas cargas aplicadas (Figura 4.49). En esta se observa un incremento de la anchura de la huella, como ya se esperaba, a medida que se incrementa la carga.



**Figura 4.49.** Comparación de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm

También se observa como a medida que aumenta la carga se produce una mayor acumulación de material en el tramo final de la huella (Figura 4.50), siendo nula esta acumulación en el caso de 5N.



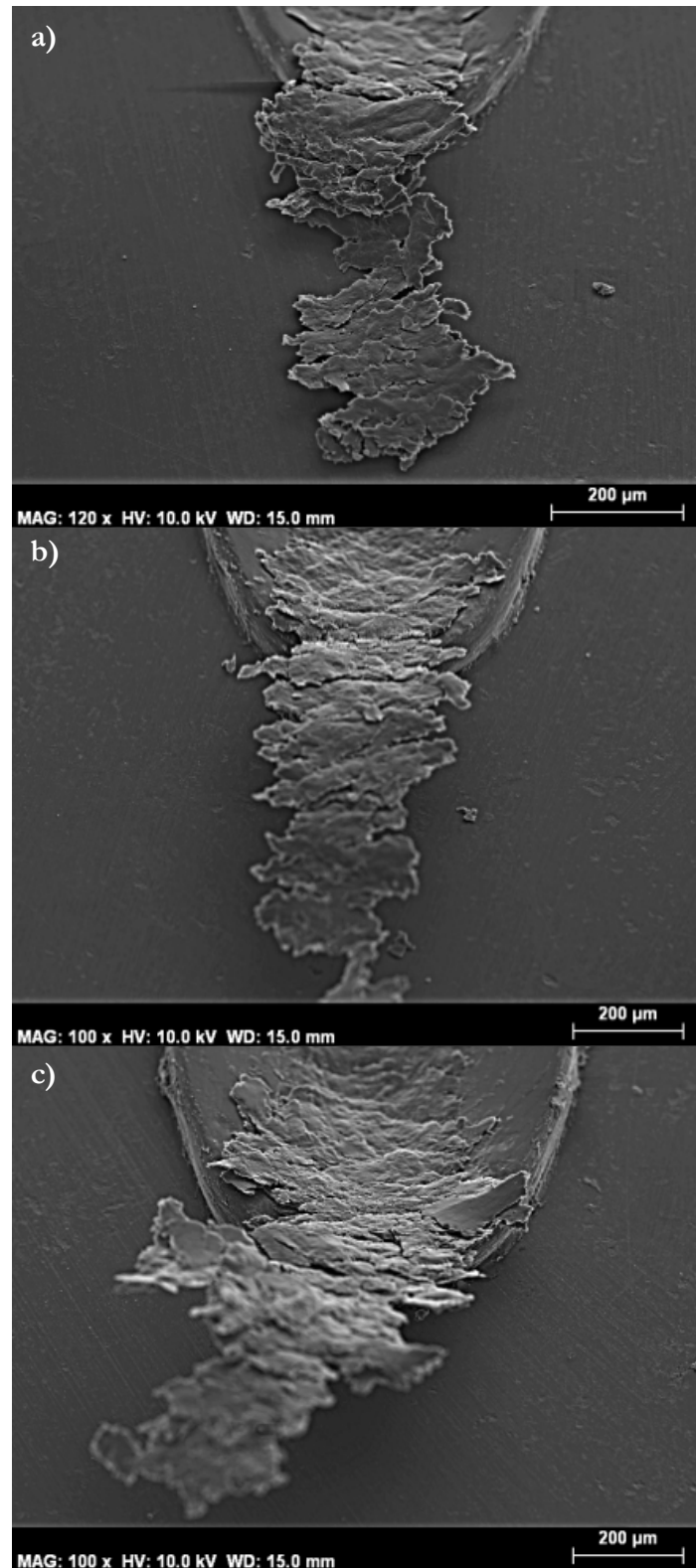


Figura 4.50. Imagen SEM de la cabeza final de huella en el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm bajo carga de: a)10N; b)15N; c)20N

Como característica propia en los ensayos de multirrayado a 5N, 10N y 15N está la aparición de partículas y grietas en los bordes de huella como se puede ver en la Figura 4.51.

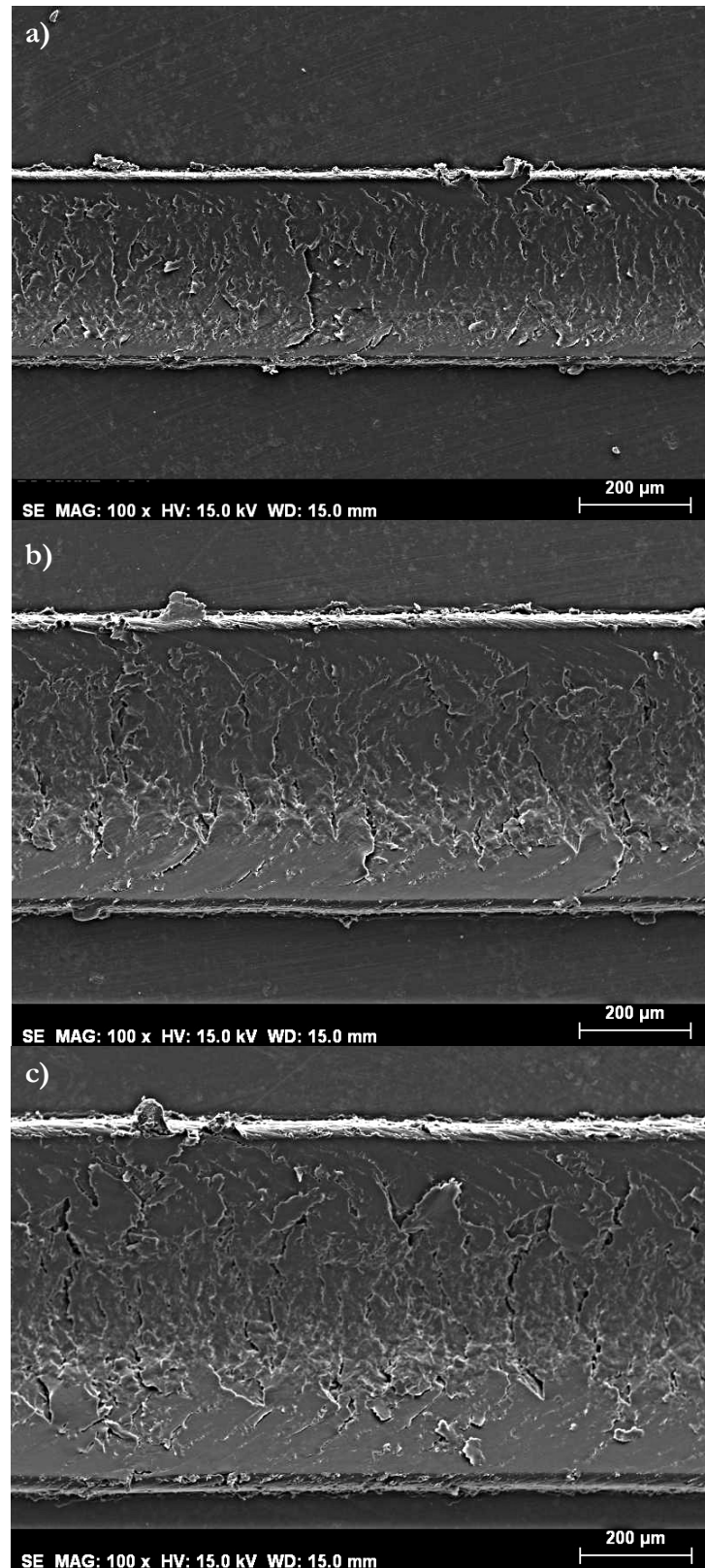


Figura 4.51. Imagen SEM del tramo intermedio en el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm bajo carga de: a)5N; b)10N; c)15N

Tanto el aumento de profundidad como de anchura se puede corroborar mediante la correspondientes imágenes 3D de las huellas generadas (Figuras 4.52 y 4.53).

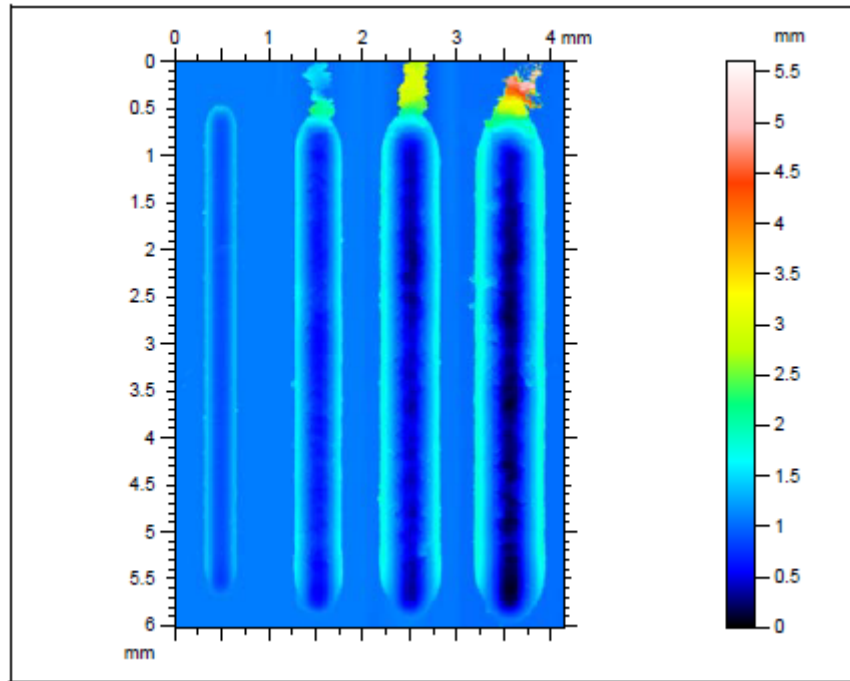


Figura 4.52. Comparación de profundidad de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm

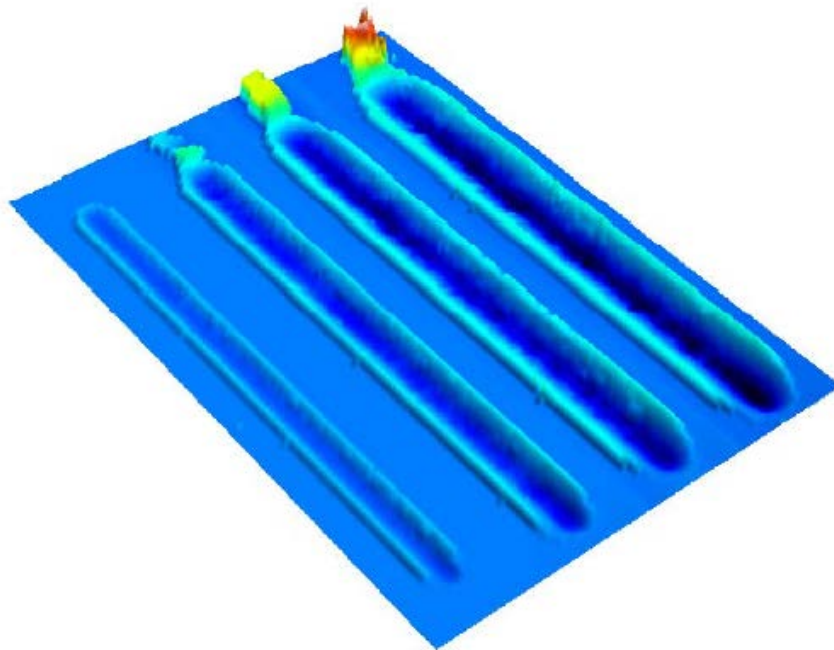


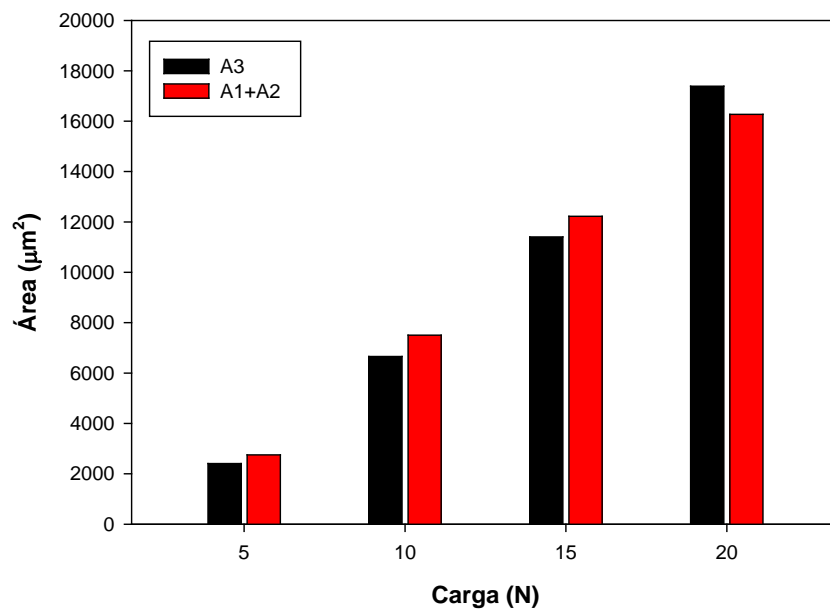
Figura 4.53. Comparación en 3D de huellas en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm

En la Tabla 4.8 se recogen los resultados obtenidos en las áreas transversales dentro y fuera del surco, y la profundidad y altura máxima alcanzada para cada carga aplicada.

**Tabla 4.8. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la carga para el ensayo de multirrayado en discos comprimidos de PSMWCNTm**

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt.Máx ( $\mu\text{m}$ )
5N	2410	2754	5164	19,86	28,66
10N	6656	7507	14163	39,87	50,66
15N	11404	12223	23627	58,01	65,02
20N	17387	16270	33657	76,54	74

En la Figura 4.54 representamos los datos obtenidos para la suma de áreas en discos comprimidos en función de la carga.



**Figura 4.54. Áreas medidas en los perfiles de las huellas de PSMWCNTm en disco comprimido.**

Si observamos la suma de áreas para las cargas de 5N, 10N y 15N observamos como  $A1+A2 > A3$  por lo que esto puede ser a causa de una acumulación de partículas en los bordes de huella (ver Figura 4.51), mientras que a carga de 20N observamos como  $A3 > A1+A2$  por lo que ocurren dos procesos en el mecanismo de abrasión como son el arado y el corte.

#### **4.2.2. Estudio de la influencia de la dirección en las muestras de PS+MWCNTm**

A modo general se comparan tras 15 rayados los valores medios que alcanzan los parámetros de profundidad de penetración, profundidad residual, porcentaje de recuperación viscoelástica y coeficiente de fricción en función de la dirección de rayado para cada carga (Figura 4.55).

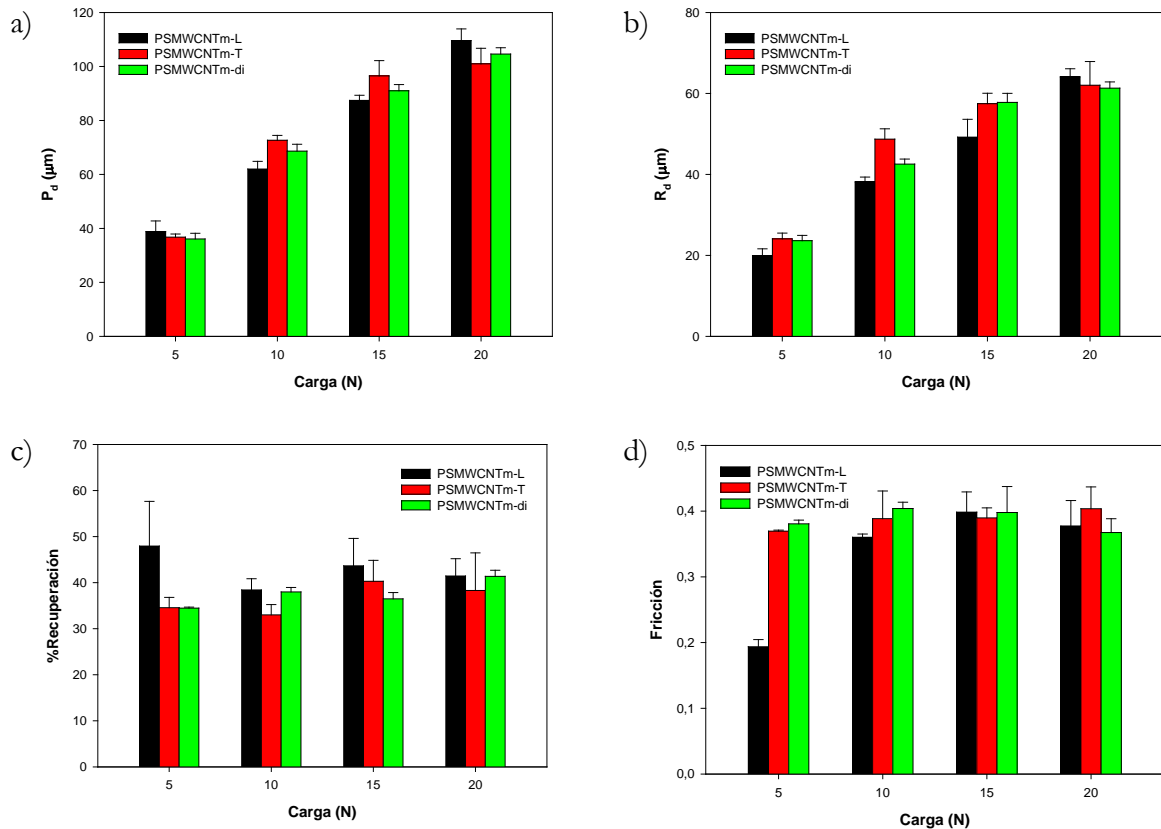


Figura 4.55. Comparativa de la influencia en la dirección en las muestras de PSMWCNTm tras 15 rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N de: a) Profundidad de penetración; b) Profundidad residual; c) Recuperación viscoelástica; d) Fricción

Como hemos visto en el epígrafe 4.2.1 existe una influencia en la carga en el comportamiento del PSMWCNTm, pero también observamos que hay una influencia en función de la dirección.

Es por ello que a continuación vamos a estudiar individualmente para cada carga de 5N, 10N, 15N y 20N su influencia.

#### 4.2.2.1. Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 5N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.56 se muestra como influye la dirección de rayado bajo carga constante de 5N en la profundidad de penetración.

Como se puede comprobar para dirección longitudinal la profundidad de penetración con respecto al número de rayados tiene una dependencia asintótica bajo carga constante de 5N, mientras que en dirección transversal y en disco inyectado (sin dirección preferente) aparece un incremento brusco de la profundidad de penetración a partir de los 7 y 9 rayados respectivamente.

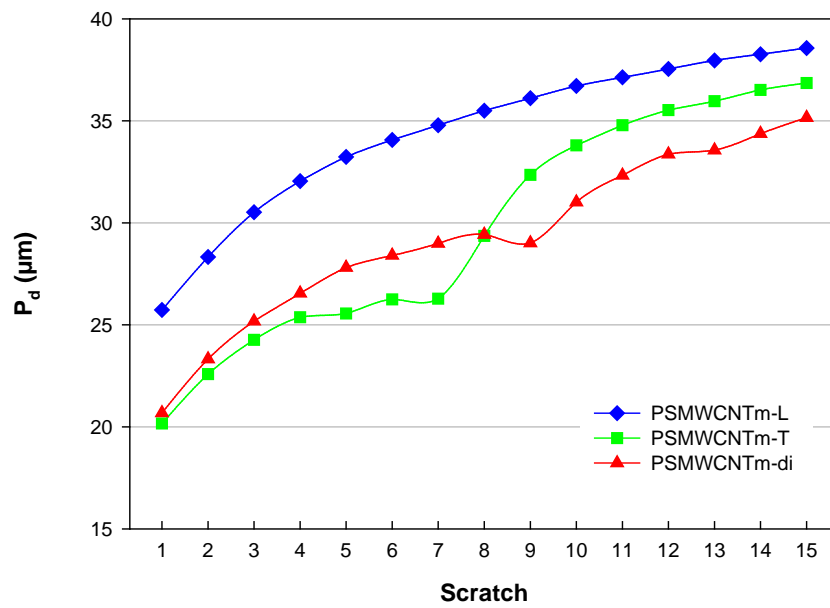


Figura 4.56. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N

Tomando como referencia los valores de profundidad tras un rayado para los diferentes casos observamos como en dirección longitudinal la penetración es  $5\mu\text{m}$  mayor que para el resto de direcciones. Esta diferencia disminuye tras los 15 rayados diferenciándose en  $2\mu\text{m}$  el de mayor profundidad (dirección longitudinal) con el de menor profundidad (disco inyectado).

### Profundidad residual

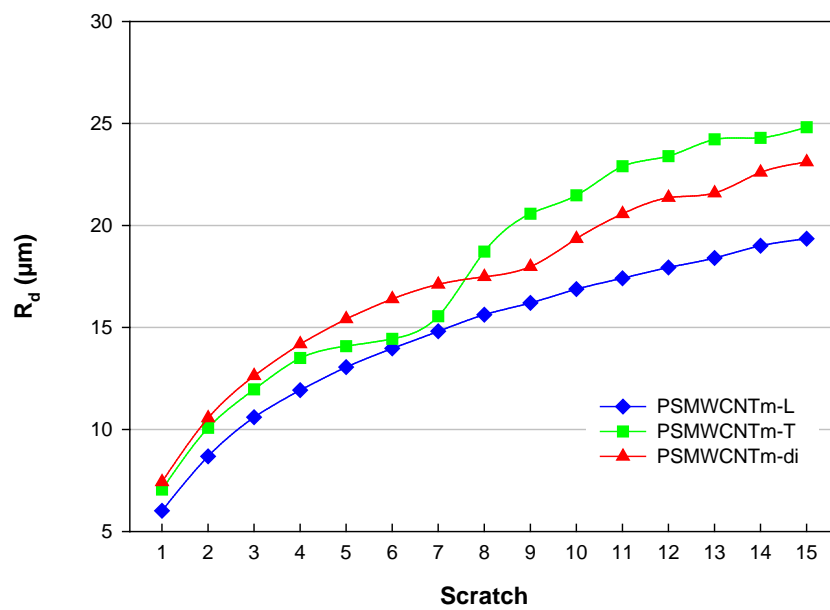


Figura 4.57. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N

En cuanto a los valores de profundidad residual a 5N mostrados en la Figura 4.57, se observa como posee una mayor profundidad residual en el rayado en dirección transversal que en dirección longitudinal, quedándose en un término medio el de sin dirección preferente.

Como se puede comprobar la profundidad residual en dirección longitudinal tiene una dependencia asintótica.

En el caso de dirección transversal se presenta un brusco incremento de profundidad residual después de 7 rayados, lo que puede atribuirse a una transición a desgaste más severo a partir de 7 rayados a 5N. En cuanto al ensayo sin dirección preferente observamos como se produce también un incremento de la profundidad residual más tenue que en transversal, y como este se retrasa hasta los 9 rayados.

Por lo tanto podemos decir que la dirección de rayado presenta una importante influencia sobre el comportamiento del PSMWCNTm a 5N.

### Recuperación viscoelástica

La siguiente Figura 4.58 muestra como a carga de 5N el porcentaje de recuperación viscoelástica es mayor en dirección longitudinal que en transversal y sin dirección preferente, donde estos tienen un comportamiento idéntico.

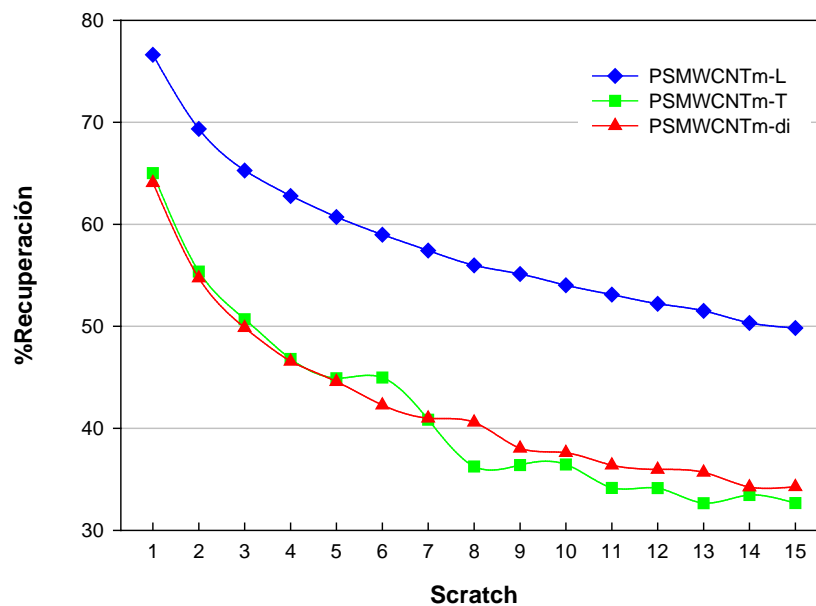


Figura 4.58. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N

Por lo tanto, el porcentaje de recuperación tras 15 rayados a 5N en dirección longitudinal supone un incremento del 30% con respecto al resto, situándose en el 50% de recuperación.

### Coefficiente de fricción

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función a la dirección de rayado a 5N que se muestra en la Figura 4.59, podemos comprobar como en el caso de dirección

longitudinal el coeficiente de fricción disminuye en función al número de rayados de manera asintótica, mientras que el resto de ensayos este aumenta.

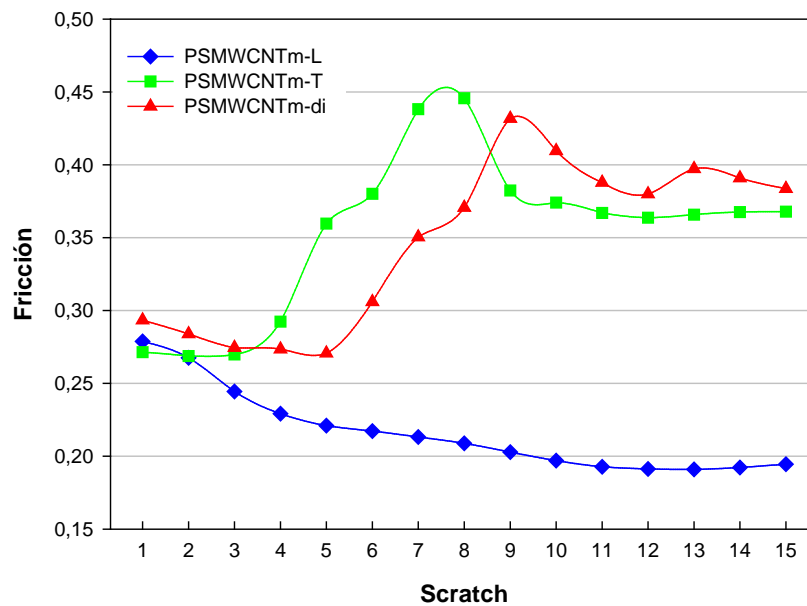


Figura 4.59. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N

Obteniéndose así un coeficiente de fricción sustancialmente menor en el caso de dirección longitudinal ( $f=0,2$ ) en relación a dirección transversal y a disco inyectado, ambos con un coeficiente de fricción de 0,38.

Como se puede observar los picos de máxima fricción para rayado en dirección transversal y sin dirección preferente coinciden con los puntos donde se producía un cambio de pendiente en la profundidad de penetración. Esto ocurre así porque el material sufre un endurecimiento por deformación plástica disminuyendo así la profundidad de penetración y aumentando el coeficiente de fricción, y después de un cierto número de rayados el material fragiliza lo que provoca un incremento en la profundidad de penetración y una disminución de la fricción.

### Caracterización

A continuación se muestra en la Tabla 4.9 las rugosidades obtenida mediante el perfilómetro a 5N en función de la dirección de rayado.

Tabla 4.9. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 5N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
Longitudinal	0,231	3,593	0,076	1,146
Transversal	1,431	17,45	0,085	1,053
Disco inyect.	1,814	11,1	0,178	2,004

Por lo tanto se observa como  $R_{a,1}$  es 8 veces mayor en los casos de dirección transversal y para disco inyectado que para dirección longitudinal.



Ello supone una gran diferencia en lo que a daño superficial se refiere, siendo muchísimo menor en dirección longitudinal.

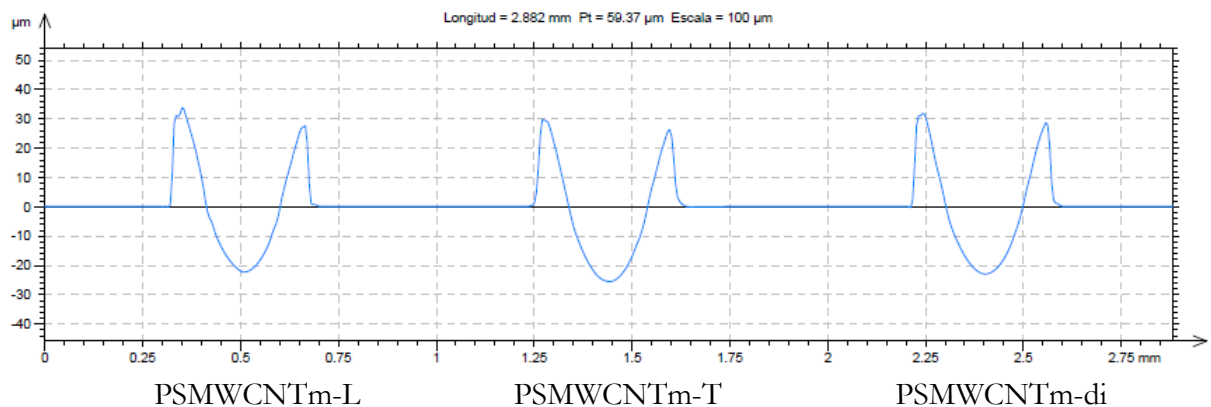
Comparando los valores  $R_{a,1}$  obtenidos para dirección transversal y sin dirección preferente podemos decir que no existe prácticamente diferencia debido a que la diferencia entre uno y otro puede ser debida a la superior rugosidad aritmética en  $R_{a,2}$ .

Atendiendo a la Tabla 4.10 podemos comparar el área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la dirección de rayado a 5N.

**Tabla 4.10. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 5N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm**

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt. Máx ( $\mu\text{m}$ )
Longitudinal	2862	3269	6131	22,57	33,9
Transversal	3562	2733	6295	25,69	29,83
Disco inyect.	3159	2960	6119	23,42	31,95

Como se puede observar en la Figura 4.60, apoyándonos de los datos de la Tabla 4.10, el surco es ligeramente mayor en el caso de transversal, pero donde se acumula más material en los bordes de huella es en el longitudinal.



**Figura 4.60. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N**

Centrándonos en la suma de áreas de la Figura 4.61 para cada caso observamos como para el ensayo a 5N en dirección transversal y en disco inyectado (sin dirección preferente)  $A_3 > A_1 + A_2$  por lo que existen dos procesos dentro del mecanismo de abrasión: un proceso de arado donde el material es arrastrado a los bordes de huella, y un proceso de corte donde el material es arrancado en forma de pequeñas partículas. (Ver Figuras 4.20 y 4.37a)

En cuanto al ensayo a 5N en dirección longitudinal se observa que  $A_1 + A_2 > A_3$  pero a efectos prácticos esta diferencia es del 12,45% y suponemos que  $A_1 + A_2 \sim A_3$ , por lo que presenta un proceso de arado.

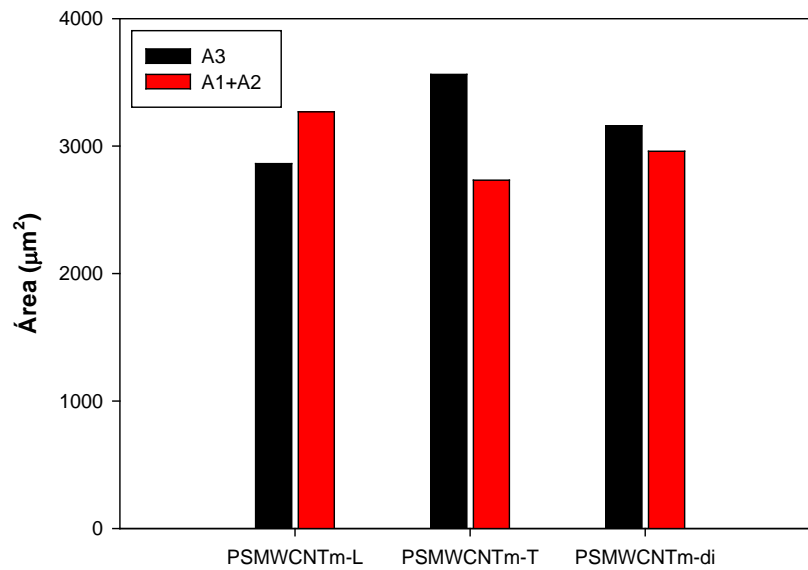


Figura 4.61. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 5N

#### 4.2.2.2. Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 10N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.62 se muestra cómo influye la dirección de rayado bajo carga constante de 10N.

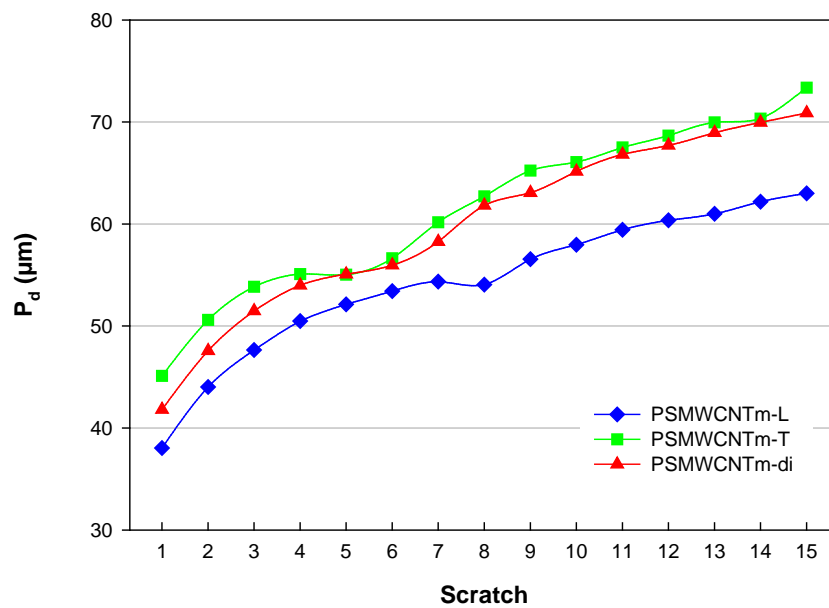


Figura 4.62. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N

Como se puede comprobar para dirección longitudinal la profundidad de penetración bajo carga constante de 10N muestra un cambio de pendiente a desgaste más severo a partir del rayado 8, mientras que en dirección transversal y sin dirección preferente aparece el incremento en la profundidad de penetración a partir de los 6 rayados.

Tomando como referencia los valores de profundidad tras un rayado para los diferentes casos observamos como en dirección transversal la penetración es mayor, seguida de los ensayos sin dirección preferente y por último en dirección longitudinal.

Tras los 15 rayados el ensayo en dirección transversal y el realizado sobre el disco inyectado alcanza un valor similar de  $70\mu\text{m}$ , mientras que en dirección longitudinal se distancia con respecto al principio situándose en una profundidad de penetración de  $63\mu\text{m}$ .

### Profundidad residual

En cuanto a los valores de profundidad residual a 10N mostrados en la Figura 4.63, se observa como el ensayo sin dirección preferente tiene una dependencia asintótica en función al número de rayados.

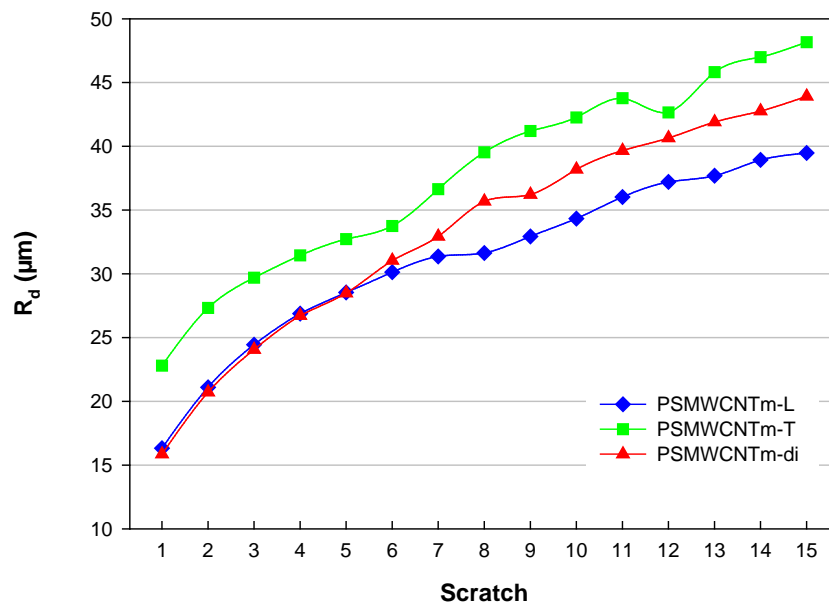


Figura 4.63. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N

En el caso de dirección transversal se presenta un significativo incremento de profundidad residual después de los 6 rayados a causa del cambio de mecanismo de abrasión. En cuanto a dirección longitudinal observamos como se produce también un leve incremento de la profundidad residual después de los 8 rayados.

Nuevamente, como ocurría en el ensayo a 5N, la profundidad residual es mayor en dirección transversal seguida de sin dirección preferente, y por último en dirección longitudinal.

### Recuperación viscoelástica

La siguiente Figura 4.64 muestra como a carga de 10N el porcentaje de recuperación viscoelástica es mayor sin dirección preferente en el primer rayado pero los cuales tras los 15 rayados se igualan, siendo ligeramente inferior en dirección transversal.

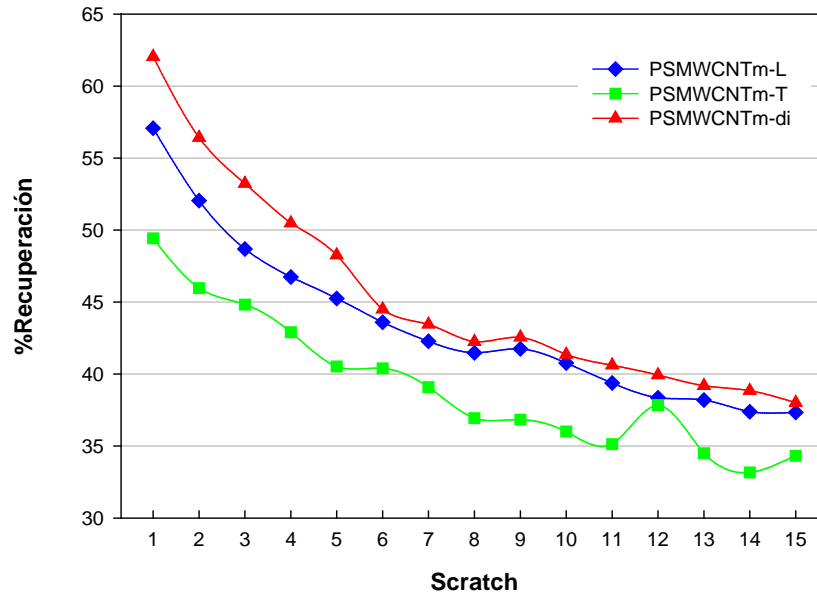


Figura 4.64. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N

### Coefficiente de fricción

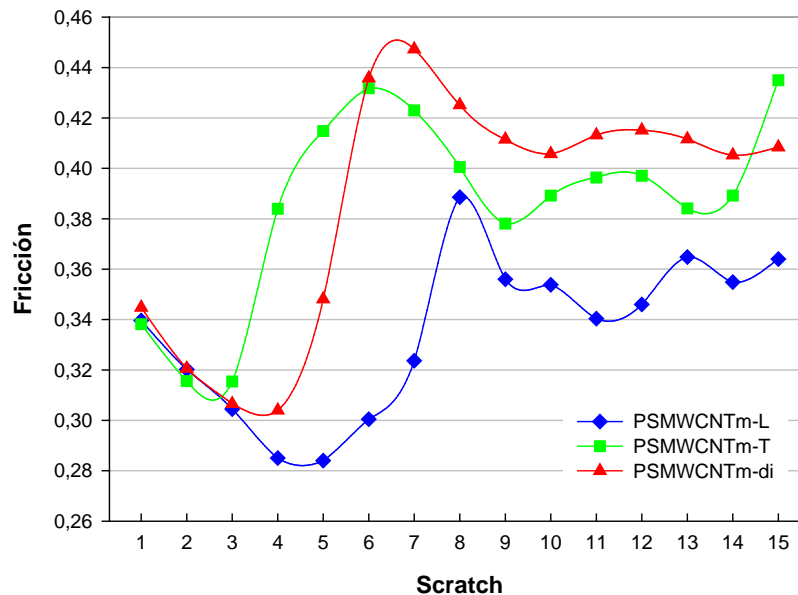


Figura 4.65. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función a la dirección de rayado a 10N que se muestra en la Figura 4.65, podemos comprobar en todos los casos tras lo primero

rayados el coeficiente de fricción disminuye pero después incrementa con respecto al valor inicial.

Para los casos de dirección transversal y sin dirección preferente el comportamiento es parecido, mientras que en dirección longitudinal el coeficiente es menor.

Como se puede observar los picos de fricción máximos para cada rayado coinciden con los puntos de incremento en la profundidad de penetración para cada dirección de rayado.

### Caracterización

En la Tabla 4.11 se muestra la rugosidad media y total de nuestros ensayos de rayado en función de la dirección a 10N.

**Tabla 4.11. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 10N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm**

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
<b>Longitudinal</b>	2,144	17,98	0,09	1,494
<b>Transversal</b>	2,673	34,66	0,089	1,022
<b>Disco inyect.</b>	2,036	14	0,177	1,461

Se observa como el ensayo de multirrayado sin dirección preferente (disco inyectado) tiene unos valores más bajos de rugosidad media aritmética dentro del surco, lo que supone un menor daño superficial. Este es seguido por el de dirección longitudinal y transversal respectivamente.

Como se muestra, en la Tabla 4.12, se pueden comparar las áreas transversales en el interior, exterior y total de las huellas, del mismo modo que la profundidad máxima y altura máxima en función de la dirección de rayado a 10N.

**Tabla 4.12. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 10N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm**

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt.Máx ( $\mu\text{m}$ )
<b>Longitudinal</b>	8297	8460	16757	46,97	52,92
<b>Transversal</b>	9907	7734	17641	52,41	47,38
<b>Disco inyect.</b>	9644	7396	17040	50,93	51,22

Es así que podemos observar en la Figura 4.66 cómo se consigue un mayor surco en el ensayo en dirección transversal, y una mayor acumulación de material en los bordes de huella en dirección longitudinal.

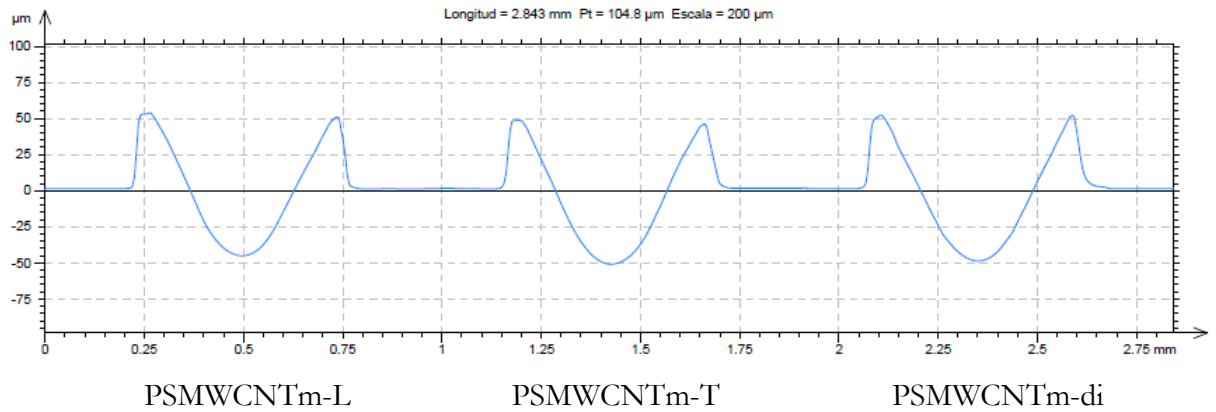


Figura 4.66. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N

Observando el estudio de la suma de áreas, representado en la Figura 4.67 se puede comprobar como a 10N de carga en dirección longitudinal  $A3 \sim A1 + A2$ , lo que significa que el material ha sufrido un proceso de arado donde el material ha sido acumulado en los bordes de huella, mientras que en dirección transversal y sin dirección preferente (disco inyectado) se combinan el proceso de arado y el proceso de corte debido a que se cumple  $A3 > A1 + A2$ .

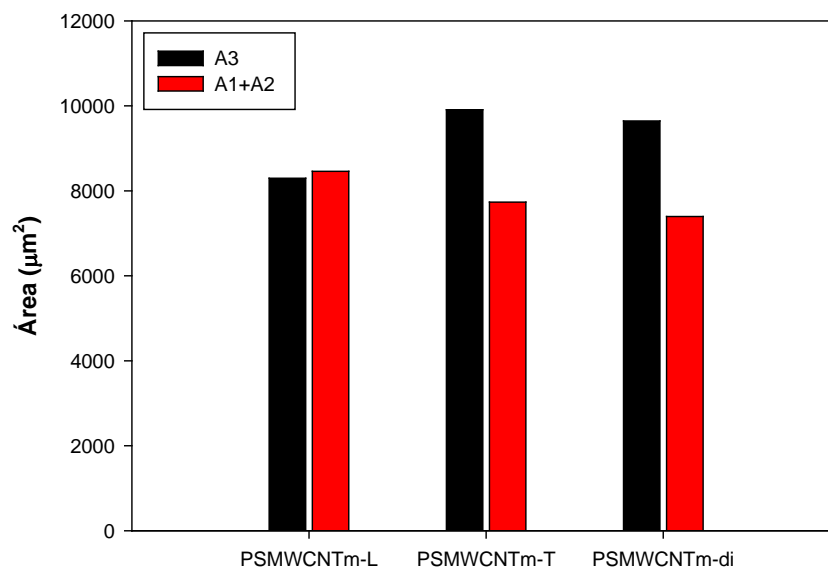


Figura 4.67. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 10N

#### 4.2.2.3. Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 15N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.68 se muestra como no existe una influencia evidente de la dirección sobre la profundidad de penetración cuando se presenta carga constante de 15N.

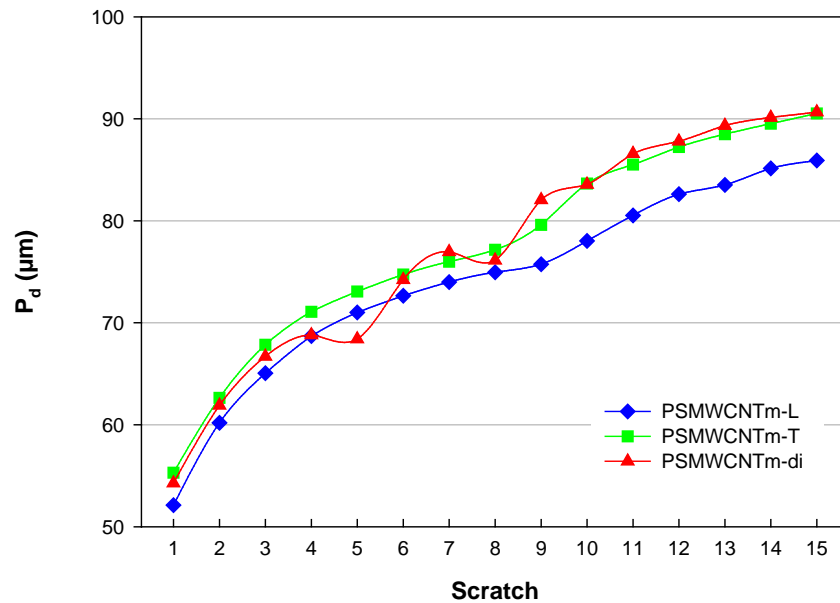


Figura 4.68. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N

Como se puede comprobar las tres direcciones de rayado presenta un pequeño incremento de la profundidad de penetración. En el caso de dirección transversal y sin dirección preferente, los cuales tienen un comportamiento idéntico, este pequeño incremento se produce a los 8 rayados mientras que en dirección longitudinal a los 9. Obteniendo este último una profundidad de penetración tras los 15 rayados de  $4\mu m$  más pequeño.

Tomando como referencia los valores de profundidad tras un rayado para los diferentes casos observamos como todos tienen una profundidad de penetración en torno a los  $54\mu m$ .

#### Profundidad residual

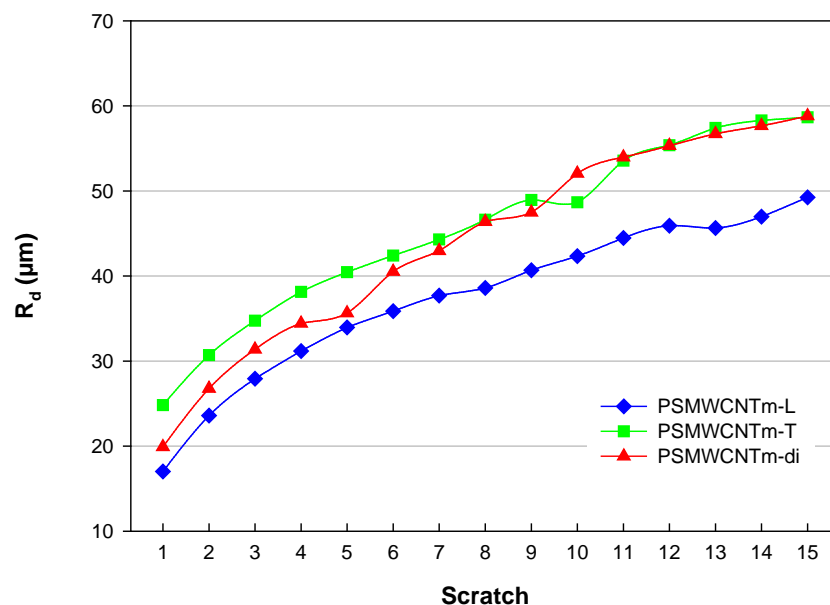


Figura 4.69. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N

En cuanto a los valores de profundidad residual a 15N mostrados en la Figura 4.69, se observa como el ensayo de multirrayado en dirección transversal y sin dirección preferente obtiene tras 15 rayados la misma profundidad residual ( $58\mu\text{m}$ ), aunque el incremento de profundidad residual es mayor para el caso del disco inyectado.

En cuanto a la dirección longitudinal la profundidad residual alcanzada es mucho menor,  $R_d=49\mu\text{m}$ .

### Recuperación viscoelástica

La Figura 4.70 muestra como a carga de 15N el porcentaje de recuperación viscoelástico es mayor en dirección longitudinal en todo el ensayo.

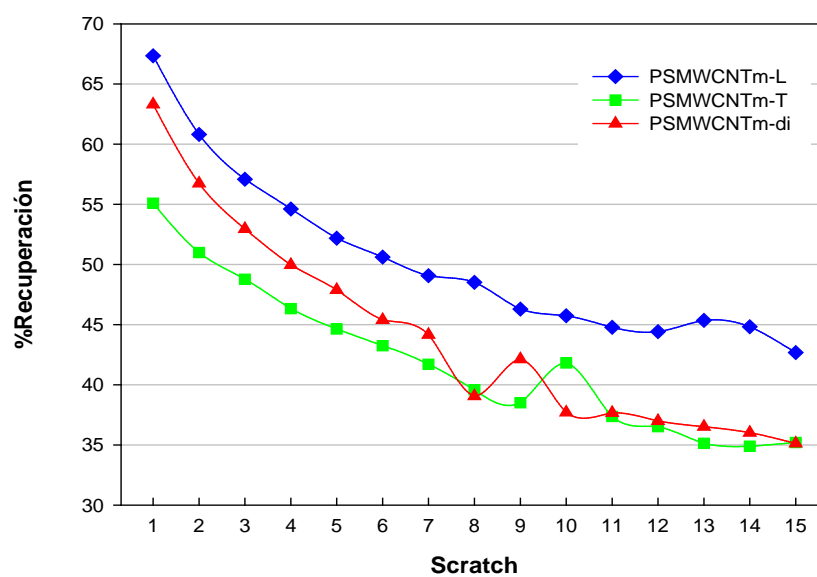


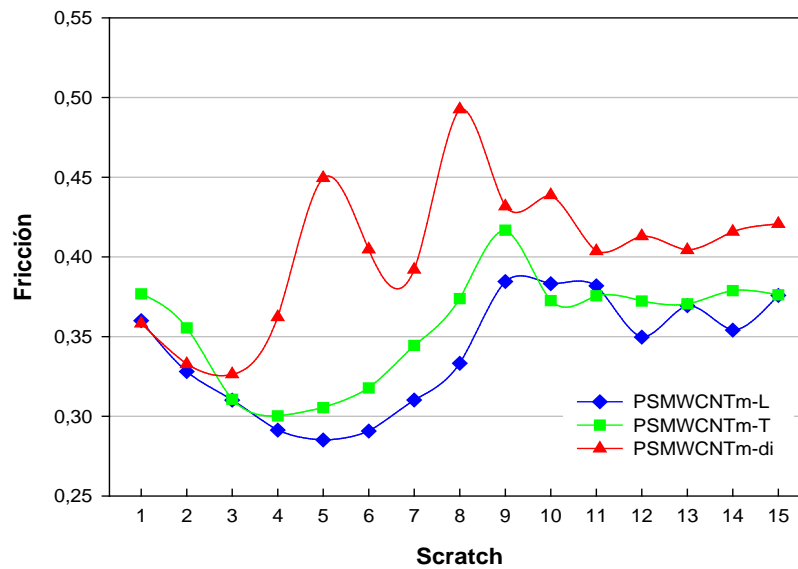
Figura 4.70. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N

Por otro lado la recuperación en dirección transversal es ligeramente menor a la muestra sin dirección preferente en el primer rayado pero al finalizar el ensayo de multirrayado estos dos valores se igualan en un 35%.

### Coefficiente de fricción

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función a la dirección de rayado a 15N, que se muestra en la Figura 4.71, podemos comprobar cómo tras lo primero rayados el coeficiente de fricción disminuye para todos los casos.





**Figura 4.71. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N**

Para los ensayos en dirección transversal y longitudinal estos tienen un comportamiento parecido alcanzando el mismo coeficiente de fricción tanto en el primer rayado como en el último. También cabe destacar que el coeficiente de fricción se mantiene en el mismo valor tras los 15 rayados.

Centrándonos en el ensayo sin dirección preferente observamos como los coeficientes de fricción son mayores que para el resto de ensayos en casi todos los puntos y como este aumenta con respecto al primer rayado.

Cabe destacar como se producen dos picos de máxima fricción en los rayados 5 y 8 en el disco inyectado, que coincide con los rayados donde se producía un incremento en la profundidad de penetración. Este pico en los valores de fricción es debido a que el material es endurecido por deformación y posteriormente fragiliza y opone menor resistencia a la penetración.

### Caracterización

A continuación en la Tabla 4.13 se presentan las rugosidades obtenida en cada probeta.

**Tabla 4.13. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 15N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm**

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
Longitudinal	2,237	13,16	0,117	2,097
Transversal	2,247	16,6	0,074	1,128
Disco inyect.	2,011	14,94	0,147	2,077

Se observa como existe un menor daño superficial en el ensayo de rayado en el disco inyectado a 15N con respecto al resto de direcciones.

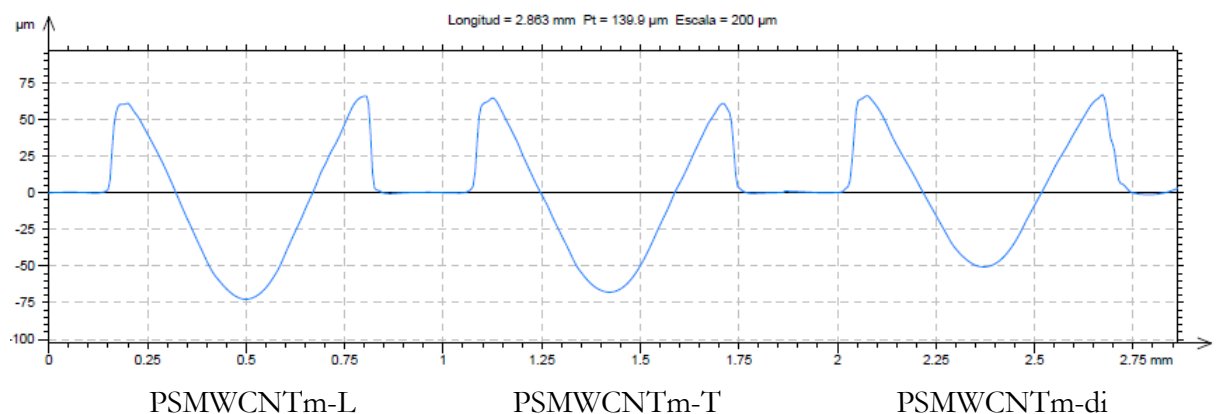
Sin embargo en dirección longitudinal y transversal estos valores de rugosidad media son similares.

Atendiendo a la Tabla 4.14 podemos comparar el área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la dirección de rayado a 15N.

**Tabla 4.14. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 15N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm**

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt. Máx ( $\mu\text{m}$ )
Longitudinal	15586	12796	28382	71,63	68,43
Transversal	15532	12458	27990	70,79	64,73
Disco inyect.	15420	11889	27309	69,99	62,73

Por lo tanto podemos apreciar en la Figura 4.72, apoyándonos de la Tabla 4.14, como se consigue un mayor surco en los ensayos de dirección longitudinal y transversal en proporciones similares.



**Figura 4.72. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N**

Si estudiamos la suma de áreas de los ensayos de rayado en función de la dirección, en la Figura 4.73, observamos como no existe una influencia significativa a 15N de carga debido a que en todos los casos  $A3 > A1+A2$ , lo que nos indica que ocurre tanto un proceso de arado como un proceso de corte sin variar demasiado estos valores de A3 y A1+A2 en función de la dirección de rayado.

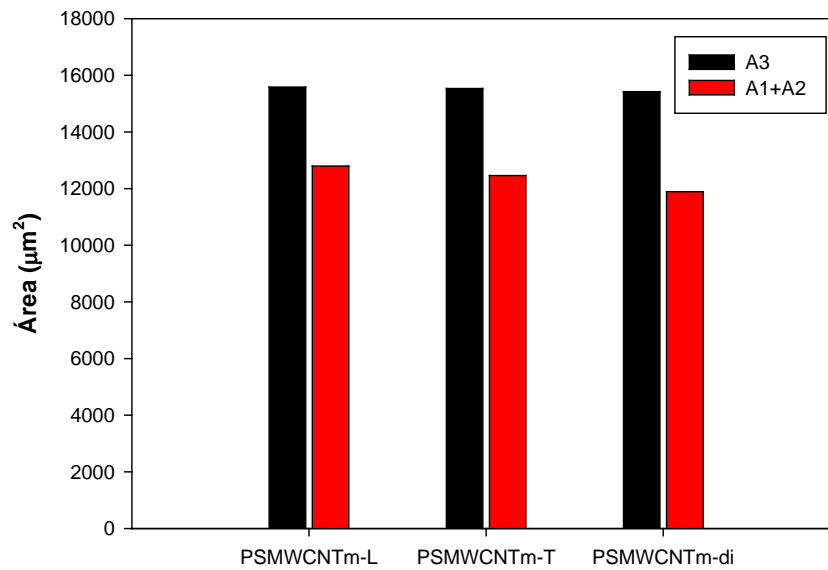


Figura 4.73. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 15N

#### 4.2.2.4. Comparativa de resultados en función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados. Efecto del número de rayados bajo carga de 20N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.74 se muestra como influye la profundidad de penetración en función de la dirección bajo 20N de carga.

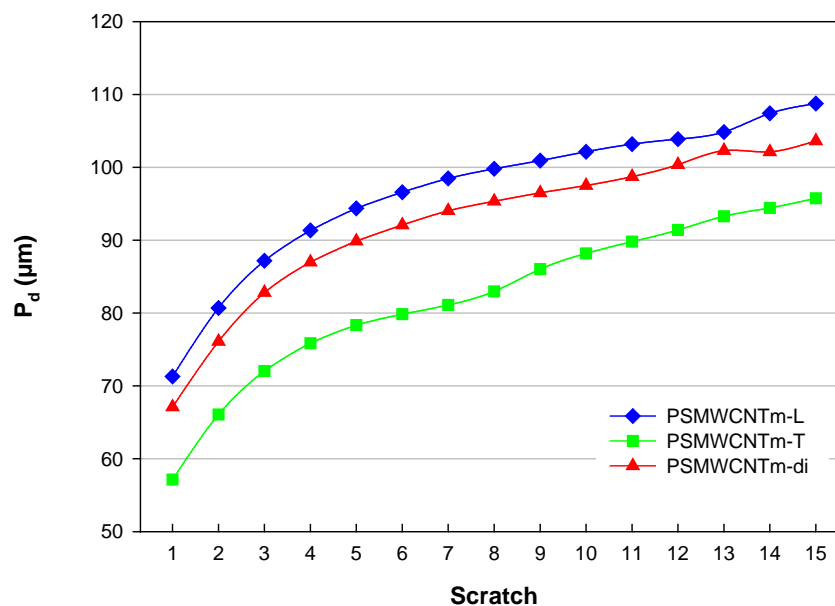


Figura 4.74. Profundidad de penetración en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N

Como se puede comprobar los ensayos de función de cualquier dirección tienen una dependencia asintótica bajo carga constante de 20N, donde se consigue una mayor penetración en el ensayo en dirección longitudinal seguido por el disco inyectado (sin dirección preferente) y por último el transversal.

### Profundidad residual

En lo que se refiere al comportamiento de profundidad residual a 20N mostrados en la Figura 4.75, se observa como el único que sigue una dependencia asintótica en función del número de rayados es el disco inyectado.

En cambio tanto en dirección longitudinal como transversal se produce un incremento en la profundidad residual a los 13 rayados.

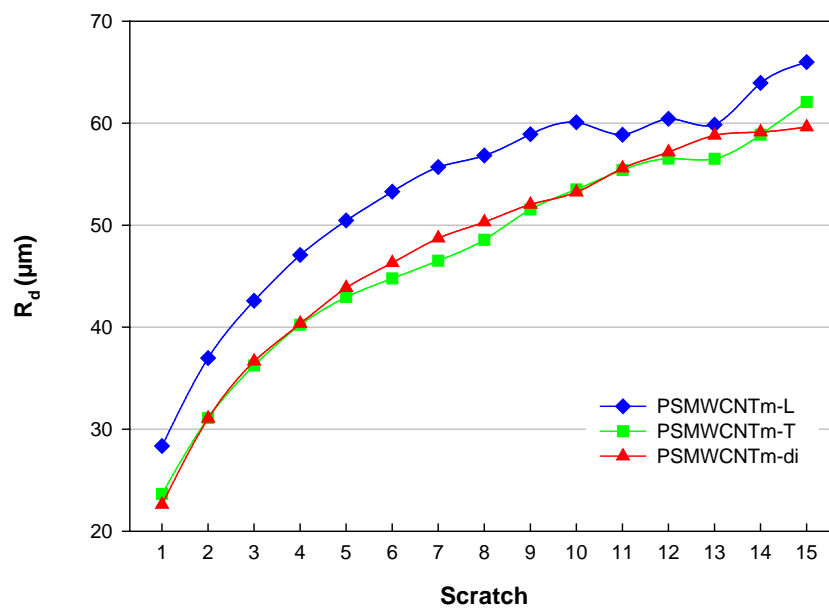


Figura 4.75. Profundidad residual en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N

En lo que se refiere a los valores obtenidos en cada ensayo se observa como la profundidad residual es mayor aplicando la carga en dirección longitudinal, mientras que en dirección transversal y sin dirección preferente tienen unos valores idénticos hasta rayado 13 donde, como hemos comentado anteriormente, el ensayo en dirección transversal incrementa sus valores.

### Recuperación viscoelástica

La siguiente Figura 4.76 muestra como a carga de 20N el porcentaje de recuperación viscoelástico es ligeramente mayor en el disco inyectado en todo el ensayo.

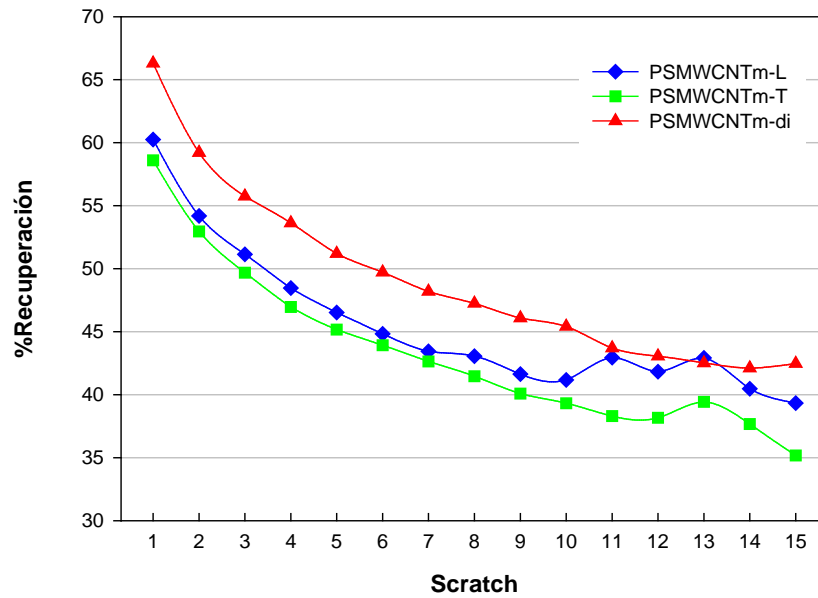


Figura 4.76. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N

Por otro lado mientras que el porcentaje de recuperación en dirección transversal sigue bajando después de los 7 rayados, el de dirección longitudinal se estabiliza en torno a un mismo valor del 40%.

Por lo tanto podemos decir que el que menor recuperación viscoelástica sufre es el de dirección transversal.

#### Coeficiente de fricción

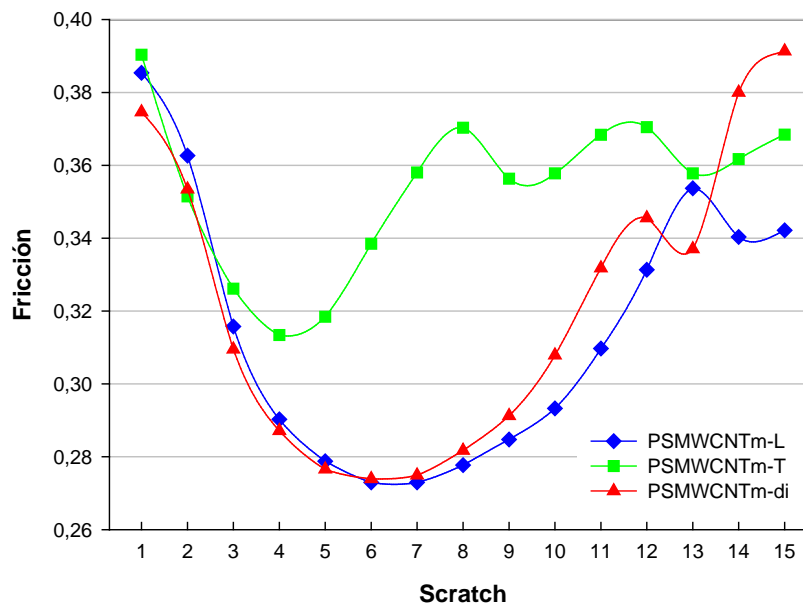


Figura 4.77. Coeficiente de fricción en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función a la dirección de rayado a 20N, que se muestra en la Figura 4.77, se puede observar un descenso tras los rayados iniciales en todos los casos.

En los ensayos de dirección longitudinal y disco inyectado se obtiene un comportamiento parecido, en los cuales en los 13 primeros rayados los coeficientes de fricción son muy similares, hasta que a partir de este punto el ensayo de carga en dirección longitudinal se estabiliza en  $f=0,34$  y el de disco inyectado sigue creciendo hasta situarse en  $f=0,39$ .

Centrándonos ahora en el ensayo de dirección transversal observamos como los coeficientes de fricción tras el rayado 7 se comienza a estabilizar en torno a  $f=0,37$ .

### Caracterización

En la Tabla 4.15 podemos observar los valores en las rugosidades tanto dentro como fuera del surco en el ensayo a 20N de carga

**Tabla 4.15. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 20N, tanto dentro como fuera del surco, función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm**

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu m)$	$R_{t,1}(\mu m)$	$R_{a,2}(\mu m)$	$R_{t,2}(\mu m)$
<b>Longitudinal</b>	2,899	32,22	0,096	2,431
<b>Transversal</b>	2,658	18,59	0,078	1,153
<b>Disco inyect.</b>	2,813	19,94	0,159	1,594

En este caso se observa como el que menor  $R_{a,1}$  y  $R_{t,1}$  tiene es el ensayo en dirección transversal, mientras que el longitudinal y disco inyectado obtienen los mismos valores prácticamente, lo que indica que el daño sufrido en la superficie es similar en ambos casos.

Atendiendo a la Tabla 4.16 podemos comparar el área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la dirección de rayado a 20N.

**Tabla 4.16. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 20N función de la dirección en probetas de tracción y en discos inyectados de PSMWCNTm**

Carga	A3 ( $\mu m^2$ )	A1+A2 ( $\mu m^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu m^2$ )	Prof. Máx ( $\mu m$ )	Alt.Máx ( $\mu m$ )
<b>Longitudinal</b>	23237	16742	39979	91,96	78,34
<b>Transversal</b>	17045	18068	35113	75,1	18,51
<b>Disco inyect.</b>	20914	17465	38379	84,8	77,33

En la Figura 4.78 se comprueba como los ensayos donde se produce un mayor surco son en dirección longitudinal, siendo la cantidad de material acumulada en los bordes de huella similares entre todos los ensayos.

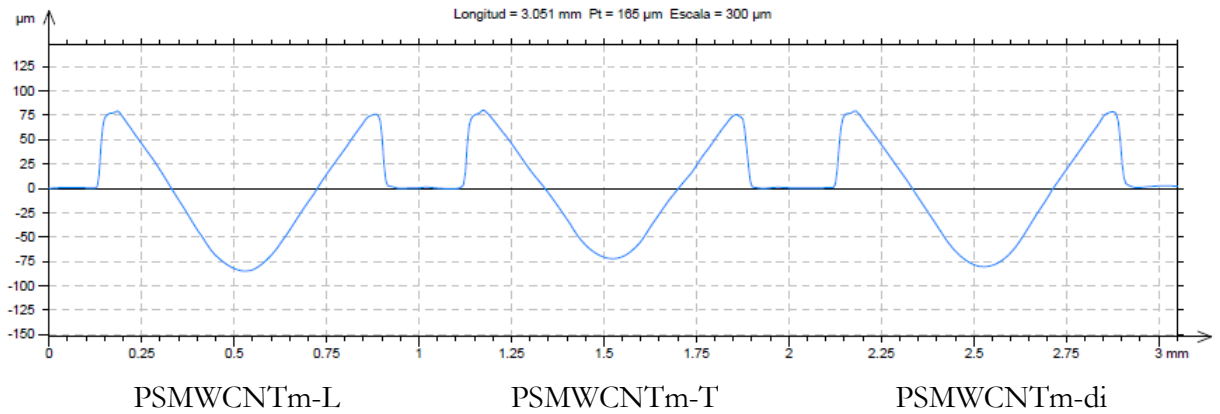


Figura 4.78. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N

Analizando la suma de áreas en la Figura 4.79 se aprecia como a 20N de carga en dirección longitudinal y sin dirección preferente (disco inyectado)  $A_3 > A_1 + A_2$  lo que significa que coexisten los procesos de arado donde el material es desplazado a los bordes de huella sin eliminación de material, y el proceso de corte donde el material es desprendido en forma de pequeñas partículas y arrastrado hacia el final de la huella. El proceso de corte es más evidente en el ensayo en dirección longitudinal con respecto al disco inyectado. (Ver Figura 4.15 y 4.44c respectivamente)

En cuanto en función a la dirección transversal donde  $A_1 + A_2 > A_3$  se puede considerar que  $A_1 + A_2 \sim A_3$  debido a que esta diferencia supone un incremento del 5,6%, por lo que se considera un proceso de arado puro.

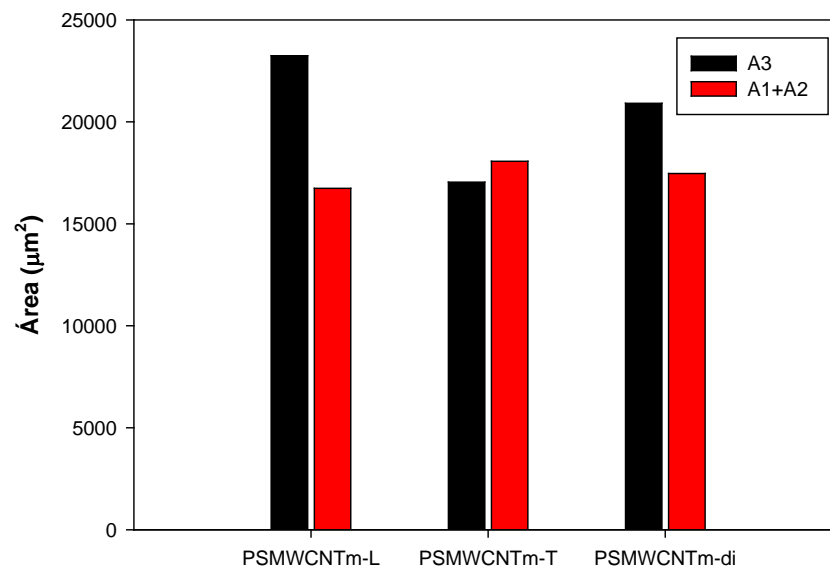


Figura 4.79. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función de la dirección en probetas de tracción y en disco inyectados de PSMWCNTm a 20N

#### 4.2.3. Estudio de la influencia del proceso de fabricación en las muestras de PS+MWCNTm

A modo general se comparan tras 15 rayados los valores que alcanzan los parámetros de profundidad de penetración, profundidad residual, porcentaje de recuperación viscoelástica y coeficiente de fricción en función del método de fabricación para cada carga (Figura 4.80).

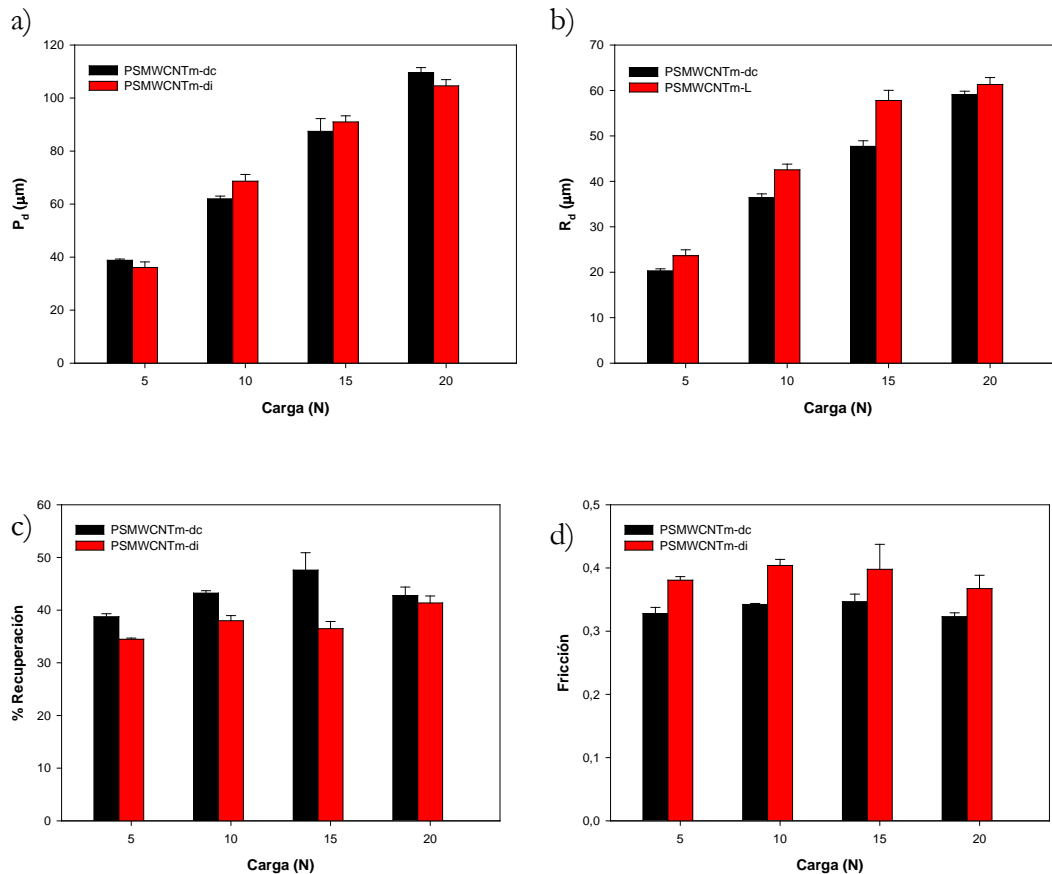


Figura 4.80. Comparativa de la influencia en el proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm tras 15 rayados para cargas de 5N, 10N, 15N y 20N de: a) Profundidad de penetración; b) Profundidad residual; c) Recuperación viscoelástica; d) Fricción

Como hemos visto en los epígrafe 4.2.1 y 4.2.2 existe una influencia en la carga y de la dirección en el comportamiento del PSMWCNTm, pero también observamos que hay una influencia en función del proceso de fabricación.

Analizando los datos obtenidos tras 15 rayados en la Figura 4.80 podemos observar como a carga de 20N la diferencia entre ambos resultados son muy parecidos en los parámetros de  $P_d$ ,  $R_d$  y %R, lo que en un primer momento podemos suponer que a partir de los 20N no existe una influencia del proceso de fabricado.

Es por ello que a continuación vamos a estudiar individualmente para cada carga de 5N, 10N, 15N y 20N la influencia del proceso de fabricado.



#### 4.2.3.1. Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 5N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.81 se muestra cómo evoluciona la profundidad de penetración en función del proceso de fabricación bajo carga constante de 5N.

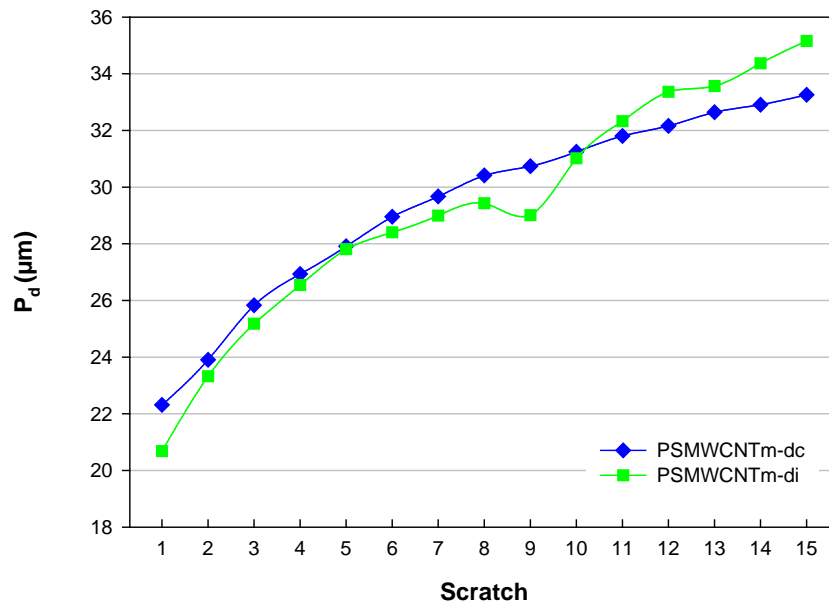


Figura 4.81. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N

Como se puede comprobar, a pesar de obtenerse una profundidad parecida en los dos procesos de fabricación, el ensayo en disco comprimido tiene una dependencia asintótica mientras que en el disco inyectado a los 9 rayados se produce un incremento en la profundidad de penetración, lo que supone una pequeña mayor penetración final tras los 15 rayados ( $P_d=35\mu\text{m}$ ).

##### Profundidad residual

En cuanto al comportamiento de profundidad residual a 5N mostrados en la Figura 4.82, se observa como, nuevamente, el único que sigue una dependencia asintótica en función del número de rayados es el disco comprimido.

En cambio tanto en el disco inyectado se produce un incremento en la profundidad residual a los 9 rayados, produciéndose así a los 9 rayados un punto de transición a daño más severo debido a un cambio en el mecanismo de abrasión.

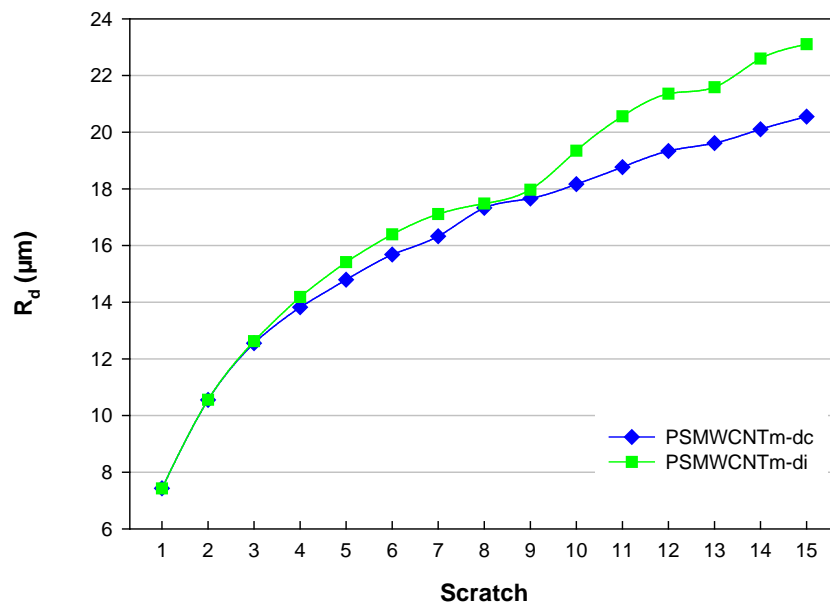


Figura 4.82. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N

Por lo tanto se obtiene una mayor profundidad residual en el disco inyectado a partir del punto de transición a daño más severo, alcanzando una diferencia de  $3\mu\text{m}$  con respecto al disco comprimido en el rayado 15.

### Recuperación viscoelástica

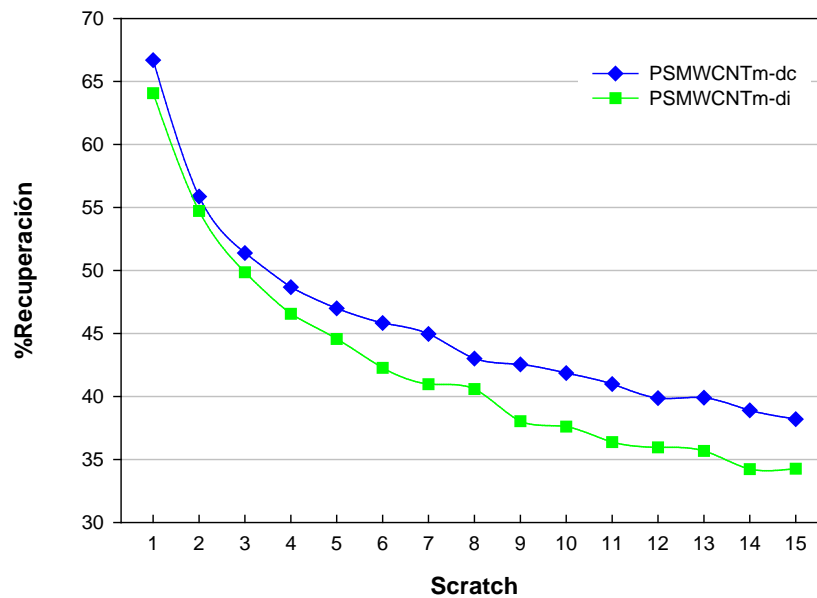


Figura 4.83. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N

La Figura 4.83 muestra como a carga de 5N el porcentaje de recuperación viscoelástico es ligeramente mayor en el disco comprimido en prácticamente todo el ensayo. Alcanzando una recuperación del 38% en disco comprimido y del 34% en el inyectado.

### Coefficiente de fricción

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación bajo carga de 5N, que se muestra en la Figura 4.84, podemos comprobar como tras lo primero rayados el coeficiente de fricción sufre un pequeño incremento en los primeros rayados para el caso de disco comprimido pero donde luego desciende y se mantiene constante en torno al valor que se obtenía en el primer rayado,  $f=0,32$ .

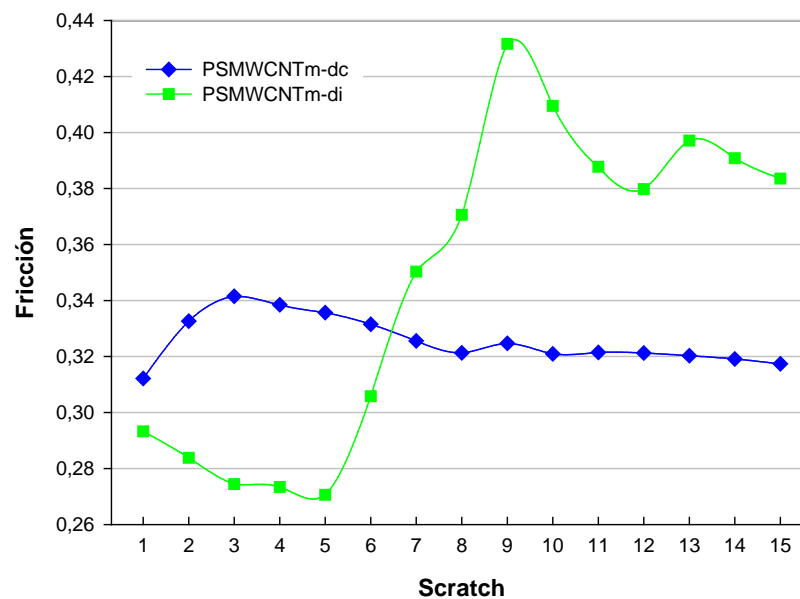


Figura 4.84. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N

Por otro lado en función del disco inyectado observamos como los coeficientes de fricción disminuyen ligeramente en los 5 primeros rayados tras el que sufre un incremento brusco estabilizándose más tarde en los  $f=0,38$ .

Cabe destacar también como el valor de máxima fricción se alcanza en el rayado 9 coincidiendo con el punto donde se producía un incremento en la profundidad de penetración y como se muestra en la profundidad residual. Como se ha explicado en ensayos anteriores esto es debido a un endurecimiento del PSMWCNTm por deformación y su posterior fragilización a partir de un cierto número de rayados, creándose así un pico en la evolución de la fricción.

### Caracterización

En la Tabla 4.17 se observan los valores de rugosidad obtenidos mediante el perfilómetro a 5N.

**Tabla 4.17. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 5N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm**

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
<b>Comprimido</b>	1,005	16,15	0,06	0,724
<b>Inyectado</b>	1,814	11,1	0,178	2,004

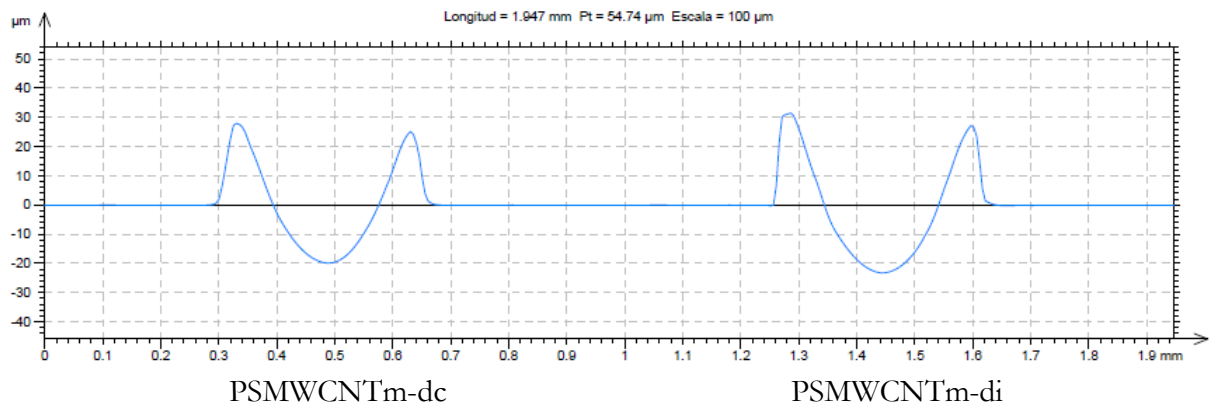
En este caso se observa como el que menor rugosidad media aritmética dentro del surco tiene es en el caso de disco comprimido.

Atendiendo a la Tabla 4.18 podemos comparar el área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima a 5N.

**Tabla 4.16. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 5N función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm**

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt. Máx ( $\mu\text{m}$ )
<b>Comprimido</b>	2410	2754	5164	19,86	28,66
<b>Inyectado</b>	3159	2960	6119	23,42	31,95

Si atendemos a la Figura 4.85 y tomando como referencia los datos de la Tabla 4.16 podemos observar como el surco es más grande en el inyectado que en el comprimido, siendo el material acumulado en los bordes de huella también ligeramente superior en el inyectado.



**Figura 4.85. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N**

Analizando la suma de áreas en la Figura 4.86 en función del proceso de fabricación a 5N observamos como en el disco comprimido se cumple  $A1+A2 \sim A3$  mientras que para el disco inyectado se produce, como habíamos visto en apartados anteriores para este mismo material, un proceso de arado y de corte simultáneamente ( $A3 > A1+A2$ ).

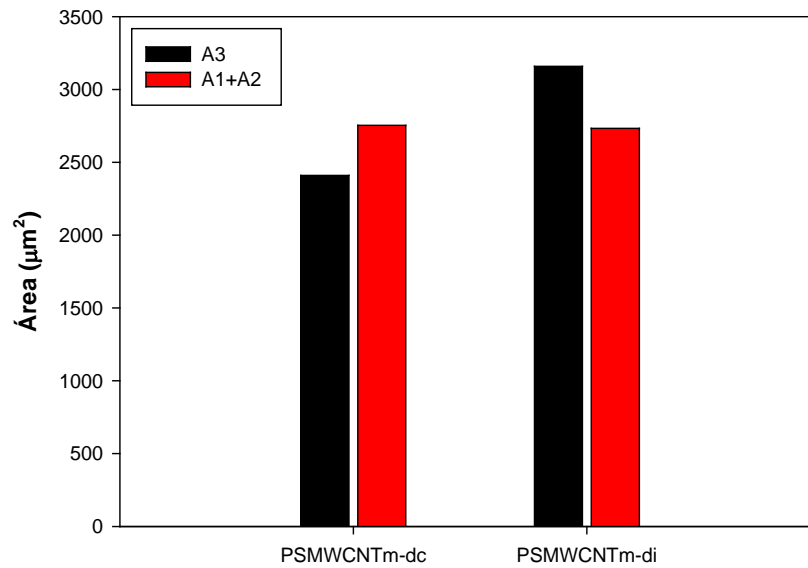


Figura 4.86. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 5N

#### 4.2.3.2. Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 10N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.87 se representa la profundidad de penetración en función del número de rayados según el proceso de fabricación a 10N.

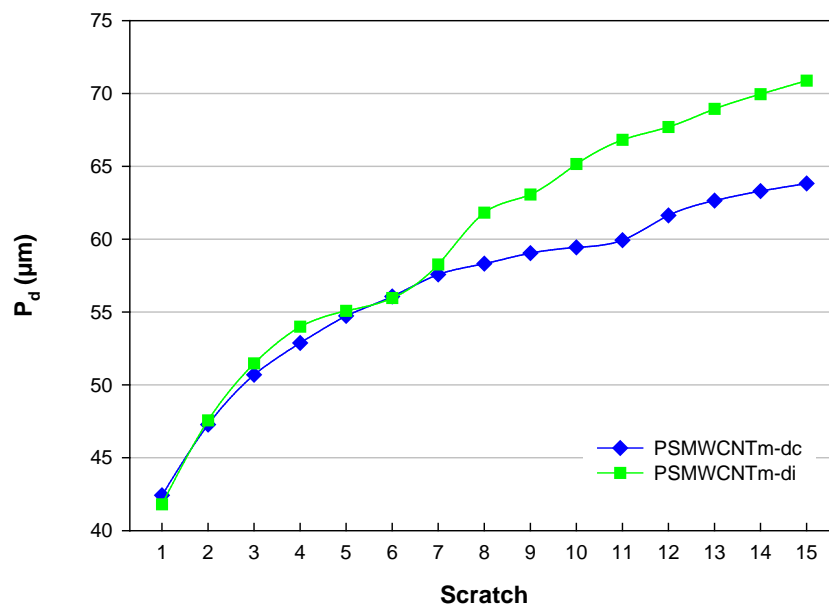


Figura 4.87. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N

Como se puede comprobar, en los 7 primeros rayados se obtiene una profundidad parecida en los dos procesos de fabricación. Una vez transcurrido estos, el ensayo en disco comprimido se observa como tiene una dependencia asintótica mientras que en disco inyectado se produce un incremento en la profundidad de penetración lo que supone una mayor penetración final tras los 15 rayados situándose esta en  $70\mu\text{m}$ .

### Profundidad residual

Centrándonos en el comportamiento de profundidad residual a 10N mostrado en la Figura 4.88, se observa como para los dos procesos de fabricación se sigue una dependencia asintótica en función del número de rayados, siendo de mayor pendiente en el disco inyectado.

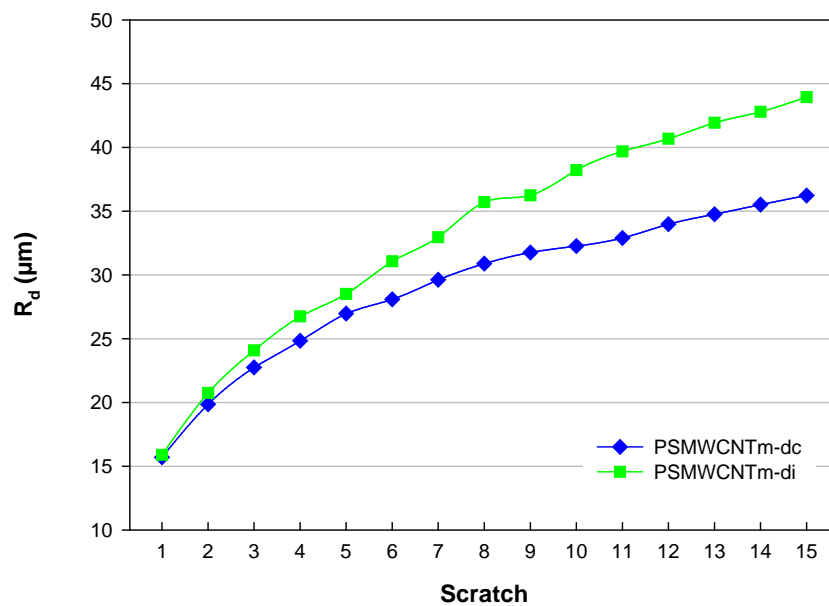


Figura 4.88. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N

### Recuperación viscoelástica

La siguiente Figura 4.89 muestra cómo a carga de 10N el porcentaje de recuperación viscoelástica es mayor en el disco comprimido en prácticamente todo el ensayo, como ocurría a baja carga (5N). Alcanzando una recuperación del 43% en disco comprimido y del 38% en el inyectado.

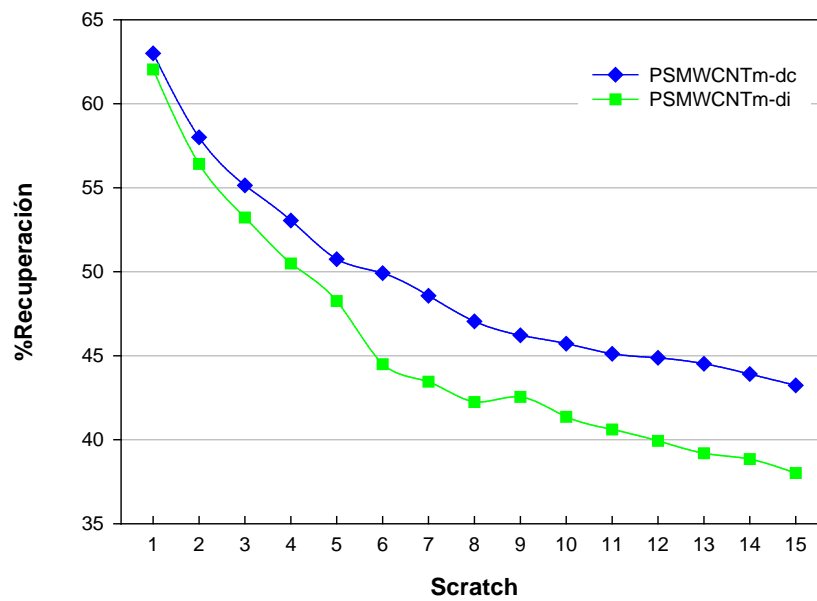


Figura 4.92. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N

### Coefficiente de fricción

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación bajo carga de 10N, que se muestra en la Figura 4.90, podemos comprobar como en el disco comprimido se mantiene constante el coeficiente de fricción, durante todo el ensayo, en torno al valor que se obtenía en el primer rayado,  $f=0,34$ .

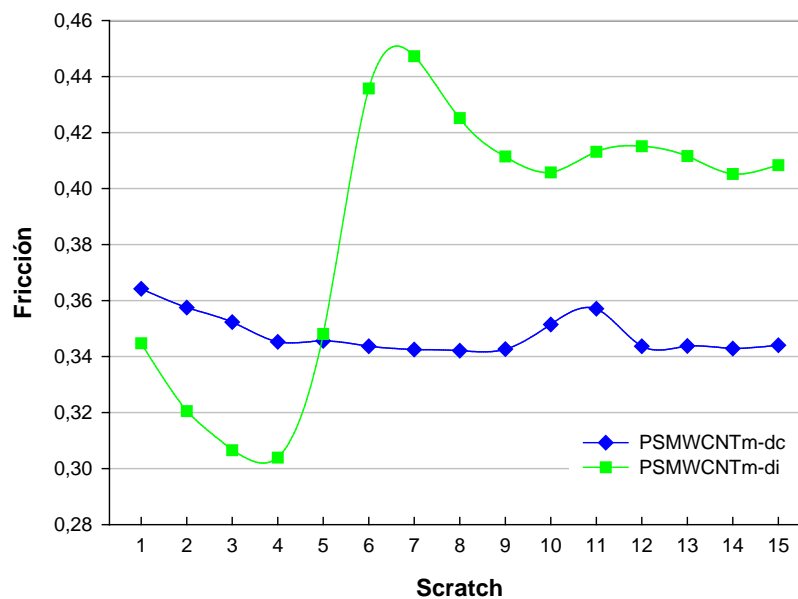


Figura 4.90. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N

Por otro lado en función del disco inyectado observamos como los coeficientes de fricción disminuyen en los 4 primeros rayados y como a partir de ese punto la fricción sufre un incremento brusco estabilizándose más tarde en los  $f=0,40$ .

Como podemos comprobar en el disco inyectado se produce un máximo relativo en el valor del coeficiente de fricción en el rayado 7 que coincide con el punto donde se producía un incremento de la profundidad de penetración.

### Caracterización

En la Tabla 4.17 se muestran los valores de rugosidad dentro y fuera del surco para los distintos procesos de fabricación a 10N de carga.

**Tabla 4.17. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 10N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm**

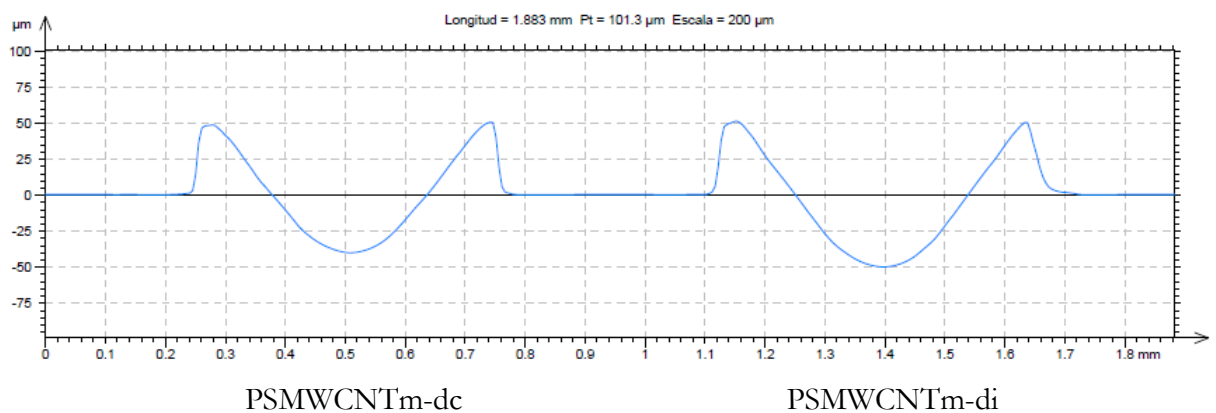
ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
<b>Comprimido</b>	2,418	18,96	0,056	0,563
<b>Inyectado</b>	2,036	14	0,177	1,461

En este caso se observa como el que menor rugosidad media aritmética presenta dentro del surco es el disco inyectado.

Centrándonos en la Tabla 4.18 podemos comparar las áreas transversales, la profundidad máxima y altura máxima a 10N de carga para las distintas probetas.

**Tabla 4.18. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 10N función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm**

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt. Máx ( $\mu\text{m}$ )
<b>Comprimido</b>	6656	7507	14163	39,87	50,66
<b>Inyectado</b>	9644	7396	17040	50,93	51,22



**Figura 4.91. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N**



En la Figura 4.91 podemos observar cómo el área interior es bastante mayor en el inyectado que en el comprimido, y como se acumula un poco más de material en el borde de huella en el caso de disco comprimido.

En cuanto al estudio de la suma de áreas en función del proceso de fabricación a 10N, representado en la Figura 4.92, se comprueba como, al igual que a 5N de carga en el disco comprimido, se cumple que  $A1+A2 \sim A3$  (debido a que el incremento es del 11%) produciéndose un proceso de arado puro, mientras que en el disco inyectado  $A3 > A1+A2$  se produce un proceso de arado donde el material es acumulado en los bordes de huella, y un proceso de corte donde el material es desprendido en forma de partículas y se produce un arrastre del material desprendido hacia la cabeza final de huella (ver Figura 4.43a).

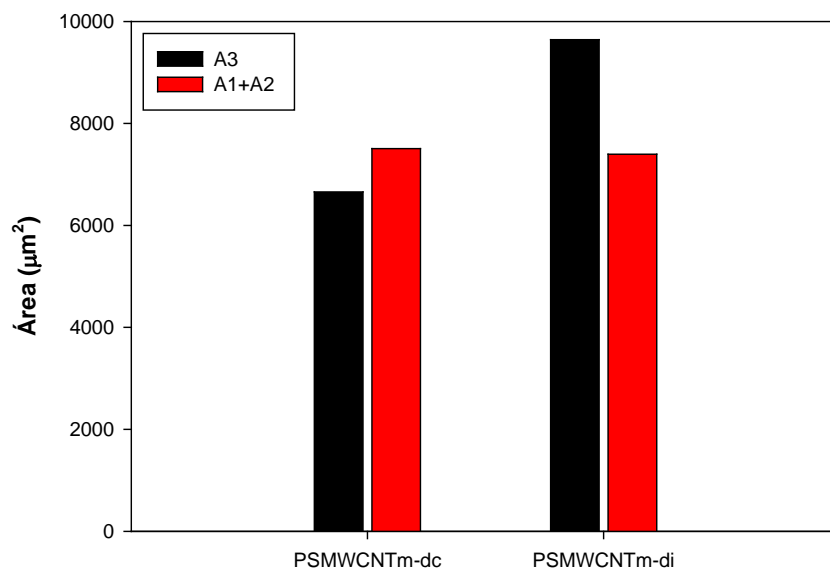


Figura 4.92. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 10N

#### 4.2.3.3. Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 15N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.93 se muestra la profundidad de penetración obtenida en los ensayos de rayado según el proceso de fabricación bajo carga de 15N.

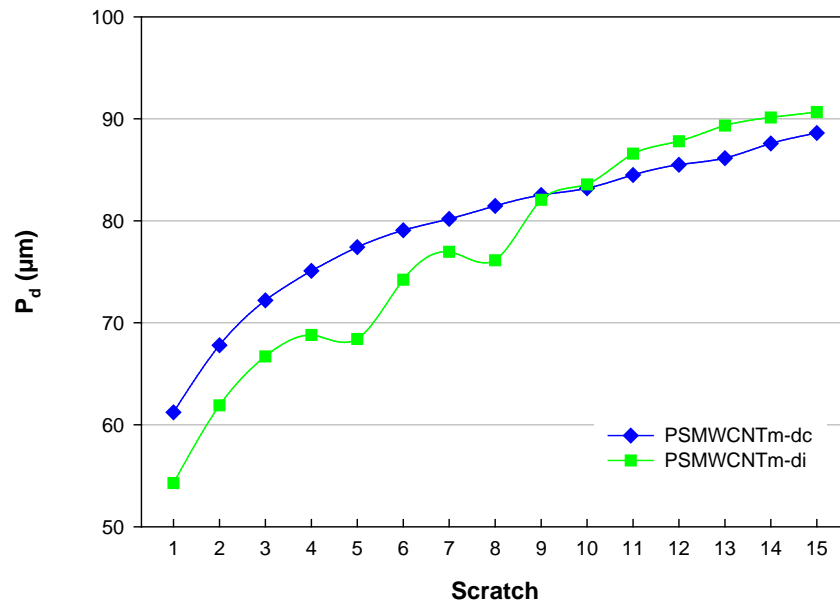


Figura 4.93. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N

Se puede observar como existe una dependencia asintótica en función del número de rayados en el disco comprimido.

En el caso del disco inyectado se produce un incremento en la profundidad de penetración lo a los 5 rayados y a los 8 rayados, alcanzándose un valor final igual al que se obtiene en el disco comprimido,  $P_d = 90\mu m$ .

#### Profundidad residual

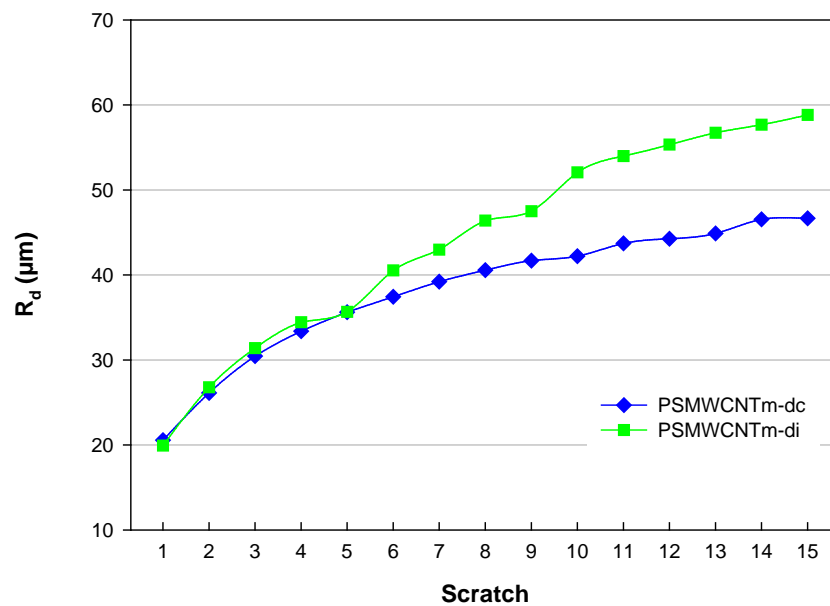


Figura 4.94. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N

Con respecto a la evolución de la profundidad residual bajo carga de 15N que se observa en la Figura 4.94, se comprueba como el disco comprimido posee una dependencia asintótica, alcanzando un valor a los 15 rayados de  $R_d = 46\mu\text{m}$ .

Sin embargo se puede comprobar como en los 5 primeros rayados se obtiene una profundidad parecida en los dos procesos de fabricación, pero una vez transcurrido estos el ensayo en disco inyectado incrementa la profundidad de residual tanto a los 5 como a los 9 rayados lo que supone una mayor penetración final tras los 15 situándose esta en  $58\mu\text{m}$ .

### Recuperación viscoelástica

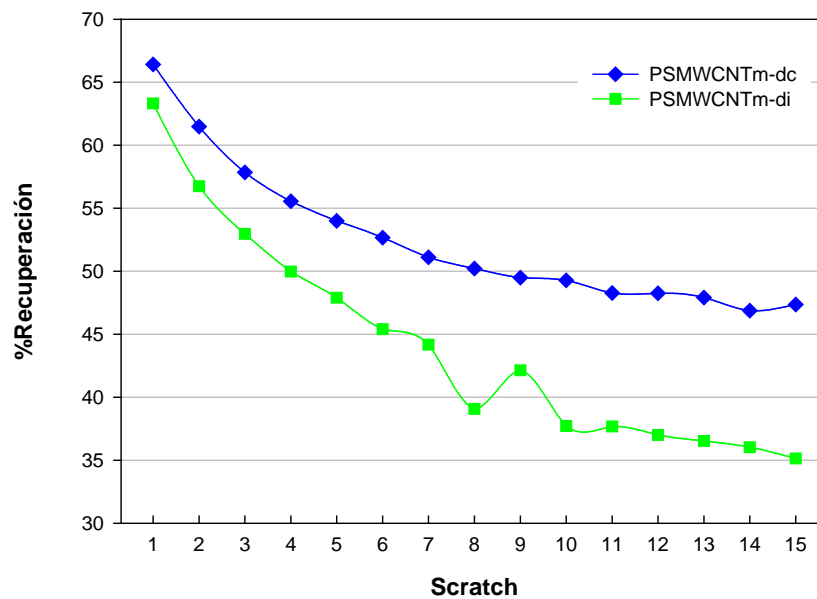


Figura 4.95. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N

La Figura 4.95 muestra como a carga de 15N el porcentaje de recuperación viscoelástico es mayor en el disco comprimido en todo el ensayo. Alcanzando una recuperación del 47% en disco comprimido y del 35% en el inyectado.

Podemos observar como el porcentaje de recuperación en el rayado 8 y 9 del disco inyectado presenta irregularidades con respecto a su tendencia.

### Coefficiente de fricción

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación bajo carga de 15N, que se muestra en la Figura 4.96, podemos comprobar como en el disco comprimido en los 3 primeros rayados disminuye pero luego se mantiene constante en torno a un coeficiente de fricción igual a  $f=0,33$ .

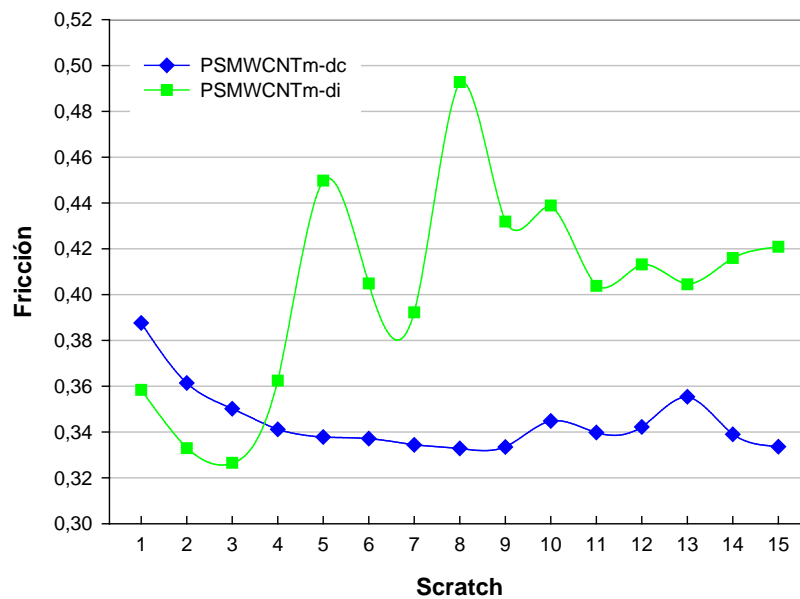


Figura 4.96. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N

Por otro lado en función del disco inyectado observamos como los coeficientes de fricción disminuyen en los 3 primeros rayados y como a partir de ese punto la fricción sufre incrementos bruscos coincidiendo los picos de máxima fricción con los rayados 5 y 8, donde en el parámetro de  $P_d$ , estudiado anteriormente, sufría incrementos en la pendiente.

### Caracterización

En la Tabla 4.19 se comparan los valores de rugosidad media aritmética y total obtenidos.

Tabla 4.19. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 15N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
Comprimido	2,337	17,32	0,058	1,271
Inyectado	2,011	14,94	0,147	2,077

En este caso se observa como el que menor rugosidad media aritmética dentro del surco tiene es en el disco inyectado.

En la Tabla 4.20 se muestra las áreas transversales obtenidas así como la profundidad máxima y altura máxima a 15N de carga.

Tabla 4.20. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 15N función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt. Máx ( $\mu\text{m}$ )
Comprimido	11404	12223	23627	58,01	65,02
Inyectado	15420	11889	27309	69,99	62,73

Atendiendo a la Figura 4.97 podemos comprobar cómo el área interior es mayor en el disco inyectado que en el comprimido y como se acumula un poco más de material en el borde de huella en el disco comprimido.

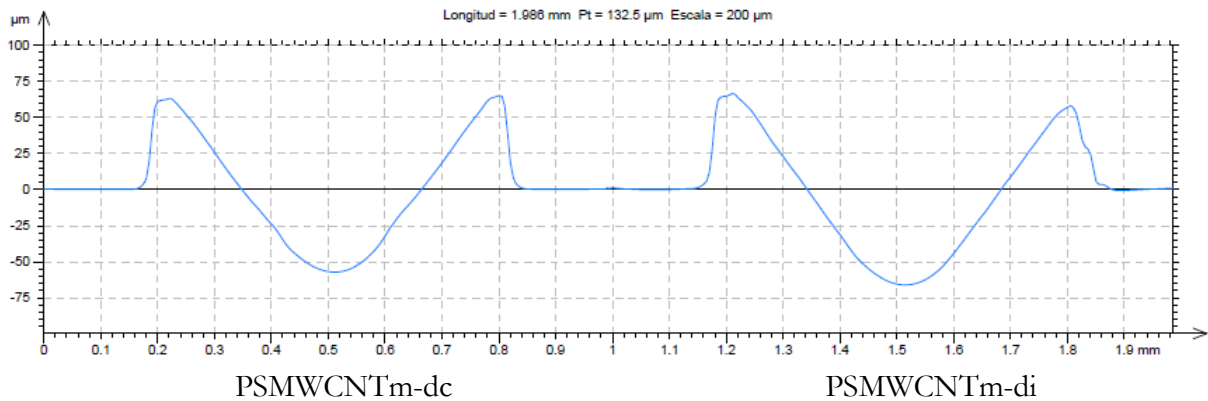


Figura 4.97. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N

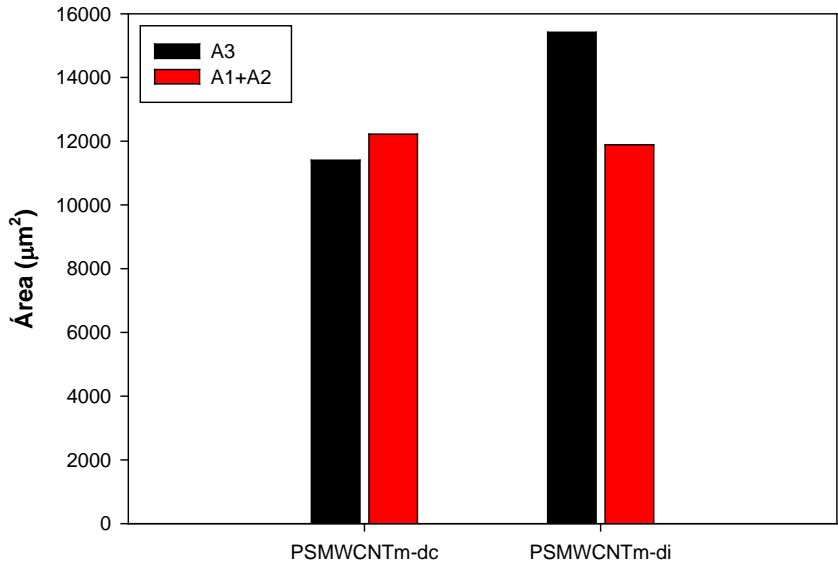


Figura 4.98. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 15N

En la Figura 4.98 donde se muestra el estudio de las áreas se puede observar como, nuevamente, para el disco comprimido se cumple que  $A1+A2 \sim A3$  lo que supone un proceso

de arado puro, mientras que para el disco inyectado se cumple que  $A3 > A1 + A2$  por lo cual se produce un proceso de arado y proceso de corte.

#### 4.2.3.4. Comparativa de resultados en función del proceso de fabricación en discos inyectados y discos comprimidos. Efecto del número de rayados bajo carga de 20N

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.99 se muestra los resultados obtenidos en la profundidad de penetración en función del número de rayados en discos comprimidos e inyectados a 20N.

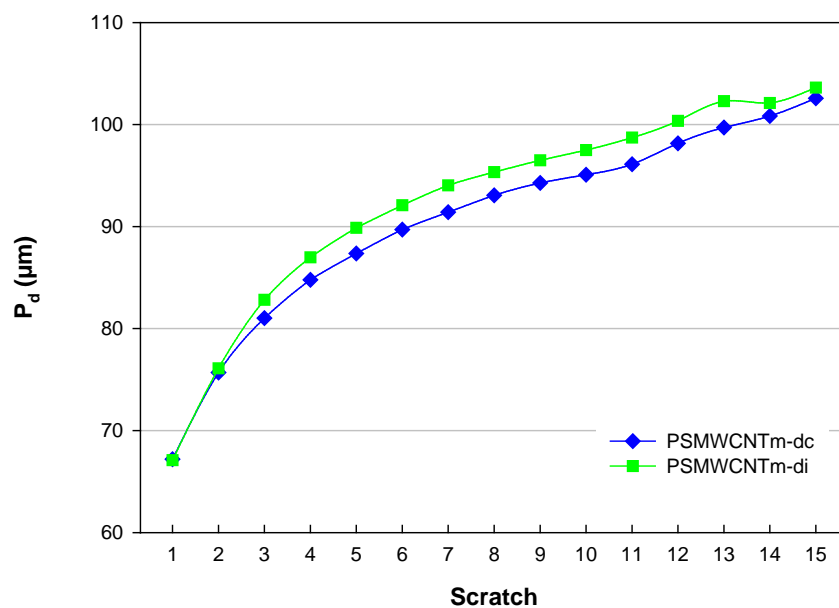


Figura 4.99. Profundidad de penetración en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N

Se puede observar como existe una dependencia asintótica en función del número de rayados en el disco comprimido y en el disco inyectado con una evolución idéntica.

Por lo que podemos comprobar la profundidad de penetración no tiene una influencia en función del proceso de fabricación a 20N de carga.

##### Profundidad residual

En la Figura 4.100 se recogen los resultados obtenidos en la profundidad residual a 20N de carga. En ellos se puede comprobar como para el disco inyectado se alcanza un valor a los 15 rayados de  $R_d = 59\mu m$ .

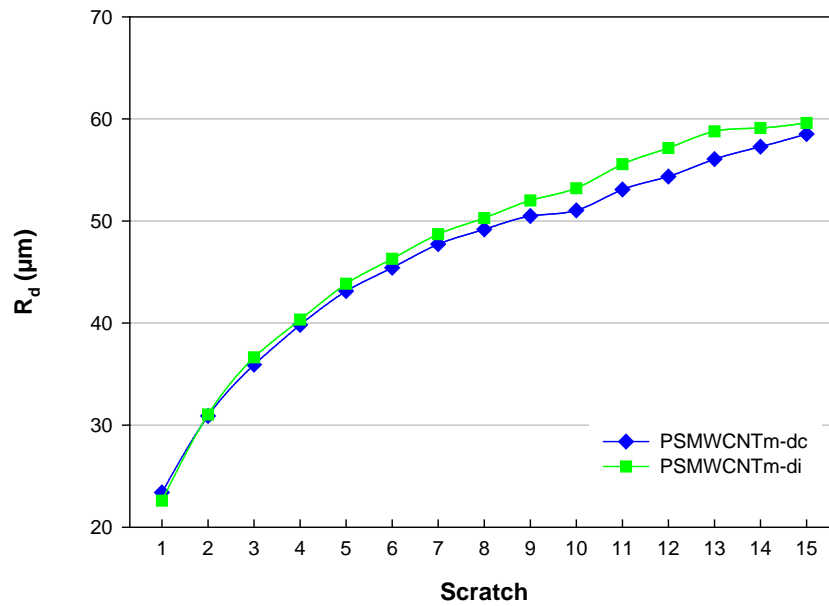


Figura 4.100. Profundidad residual en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N

Sin embargo se puede comprobar como el disco comprimido sigue la misma evolución que el disco inyectado, alcanzándose a los 15 rayados el mismo valor ( $R_d = 59\mu m$ ).

Por lo tanto podemos observar existe una cierta influencia del proceso de fabricado de inyectado a comprimido a partir del rayado 8.

### Recuperación viscoelástica

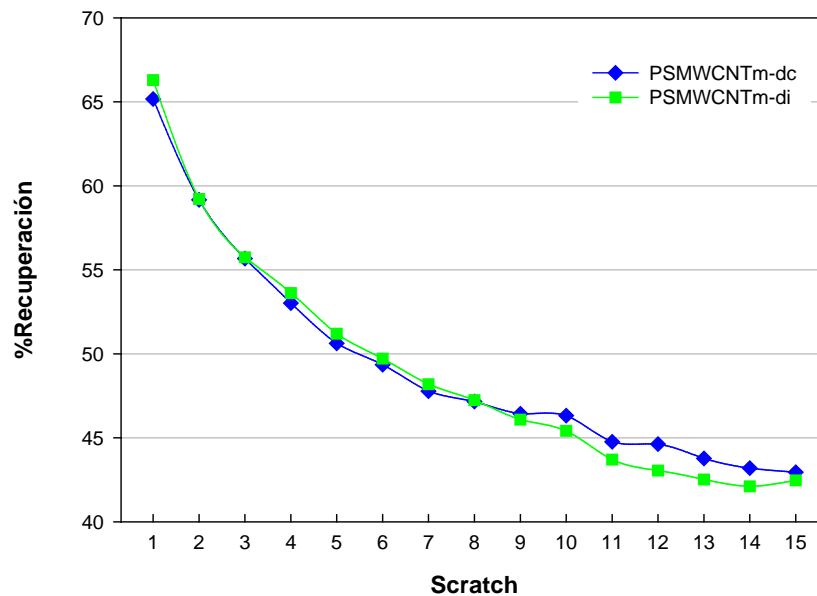


Figura 4.101. Porcentaje de recuperación viscoelástica en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N

La Figura 4.101 muestra como a carga de 20N el porcentaje de recuperación viscoelástico en función del proceso de fabricación es similar.

### Coeficiente de fricción

Con respecto a la variación del coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación bajo carga de 20N, que se muestra en la Figura 4.102, podemos comprobar como en el disco inyectado en los 7 primeros rayados disminuye pero luego incrementa considerablemente hasta alcanzar a los 15 rayado un coeficiente de fricción igual a  $f=0,39$ .

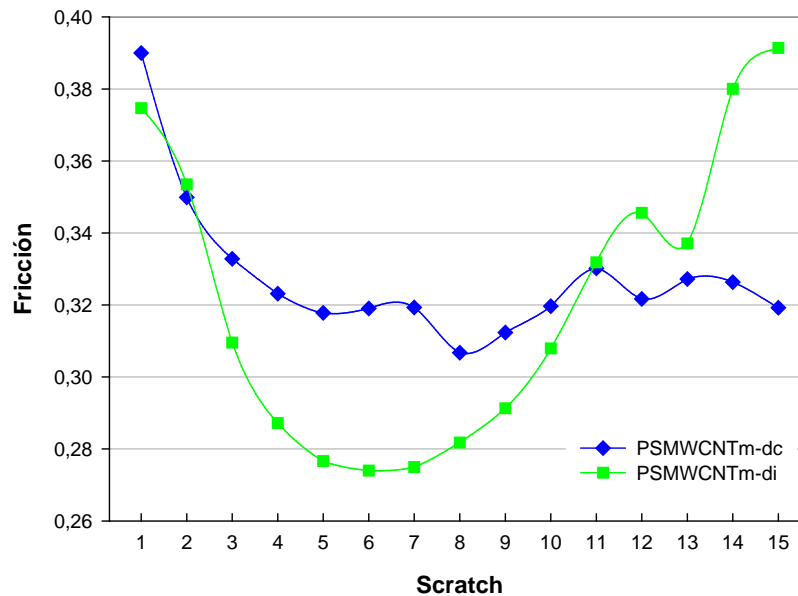


Figura 4.102. Coeficiente de fricción en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N

Por otro lado en función del disco comprimido observamos como los coeficientes de fricción disminuyen muy lentamente en los 8 primeros rayados y como a partir de este punto la fricción sufre un leve incremento hasta los 11 rayados donde nuevamente el coeficiente de fricción disminuye un poco hasta alcanzar  $f=0,32$ .

### Caracterización

A continuación se muestra en la Tabla 4.20 las rugosidades obtenida mediante el perfilómetro a 20N en función de la dirección de rayado.

Tabla 4.20. Rugosidad media aritmética y rugosidad total bajo carga de 20N, tanto dentro como fuera del surco, función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm

ISO 4287	$R_{a,1}(\mu\text{m})$	$R_{t,1}(\mu\text{m})$	$R_{a,2}(\mu\text{m})$	$R_{t,2}(\mu\text{m})$
Comprimido	2,651	26,39	0,408	24,39
Inyectado	2,813	19,94	0,159	1,594

En este caso se observa como el que menor rugosidad media aritmética dentro del surco tiene es el disco comprimido.



Atendiendo a la Tabla 4.20 podemos comparar el área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función de la dirección de rayado a 20N.

Tabla 4.21. Área interior, área exterior, área total, profundidad máxima y altura máxima en función bajo carga de 20N función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm

Carga	A3 ( $\mu\text{m}^2$ )	A1+A2 ( $\mu\text{m}^2$ )	A <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}^2$ )	Prof. Máx ( $\mu\text{m}$ )	Alt.Máx ( $\mu\text{m}$ )
Comprimido	17387	16270	33657	76,54	74
Inyectado	20914	17465	38379	84,8	77,33

En la Figura 4.103 podemos observar cómo el área interior es mayor en el inyectado que en el comprimido y a diferencia de los casos a 5N, 10N y 15N el área en el borde de huella también es mayor.

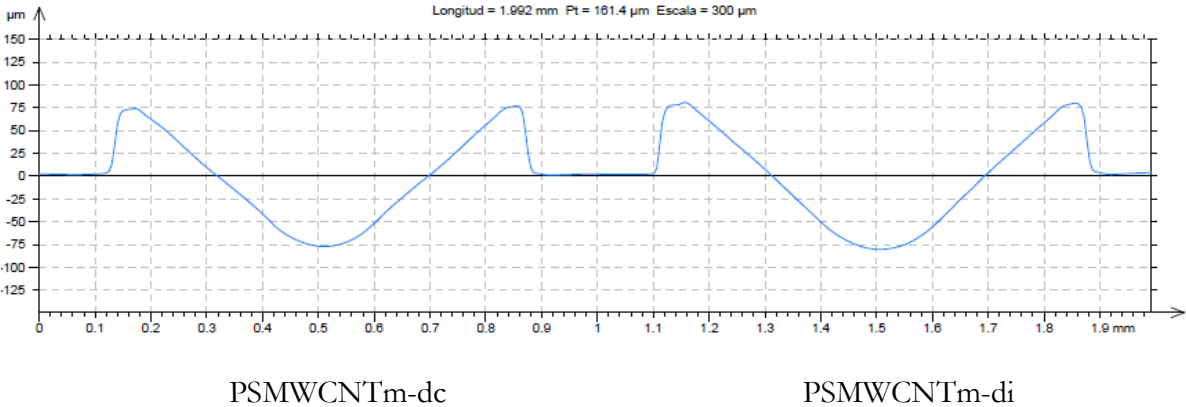


Figura 4.103. Perfiles de huella en los ensayos de rayado en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N

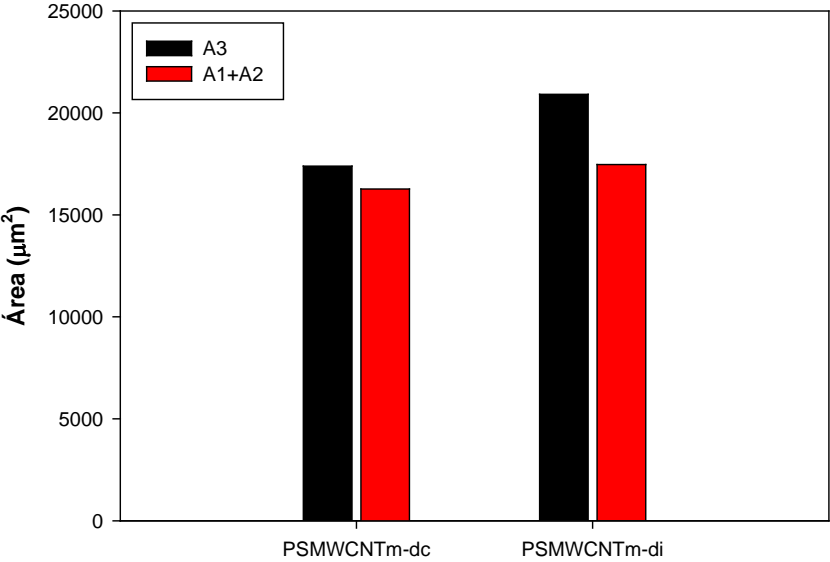


Figura 4.104. Áreas medidas en los perfiles de las huellas en función del proceso de fabricación en discos inyectados y comprimidos de PSMWCNTm a 20N

Si analizamos la suma de áreas mostradas en la Figura 4.104 podemos observar como a 20N de carga tanto para el disco comprimido como disco inyectado se cumple que  $A_3 > A_1 + A_2$  por lo que se produce simultáneamente un proceso de arado y de corte.

#### 4.2.4. Estudio de la influencia del aditivo (MWCNTm)

En los siguientes apartados se realiza la comparación entre el poliestireno puro y el poliestireno con nanotubos modificados de pared múltiple en función de la dirección y de su proceso de fabricación.

Para ello nos centraremos en los resultados medios obtenidos tras los 15 rayados para cada caso.

##### 4.2.4.1. Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en probetas de tracción en dirección longitudinal tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

##### Profundidad de penetración

Atendiendo a la Figura 4.105 podemos observar como para carga de 5N los resultados obtenidos en la profundidad de penetración son idénticos, mientras que a carga de 10N y 15N se aprecia como en el PS se consigue una mayor penetración del indentador con respecto al PS+MWCNTm en dirección longitudinal.

Esta diferencia es mayor bajo cargas de 20N, consiguiéndose una profundidad mayor del PS en torno a los 22 $\mu$ m.

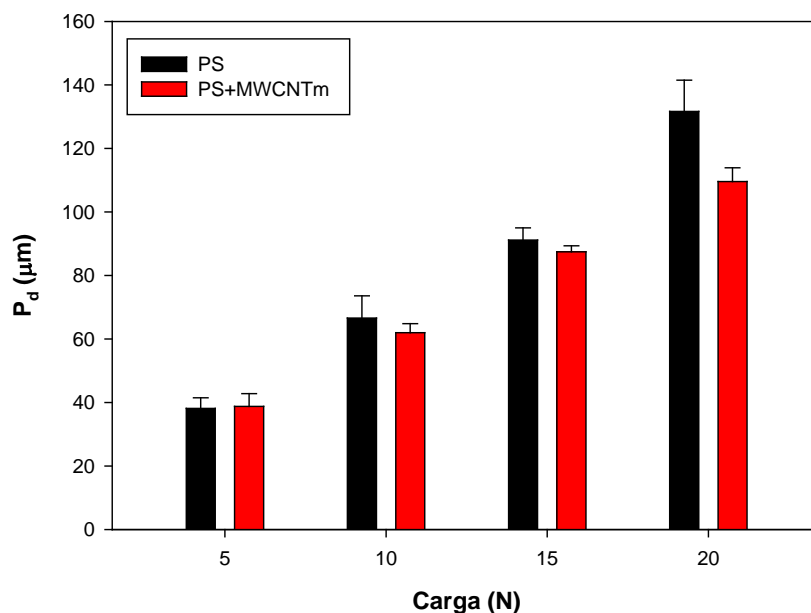


Figura 4.105. Profundidad de penetración en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

### Profundidad residual

En la Figura 4.106 se muestra como existe una mayor profundidad residual tras los 15 rayado para el caso del PS, y como esta diferencia de profundidad entre el PS puro y el PS+MWCNTm se incrementa cuanto mayor es la carga que se aplica.

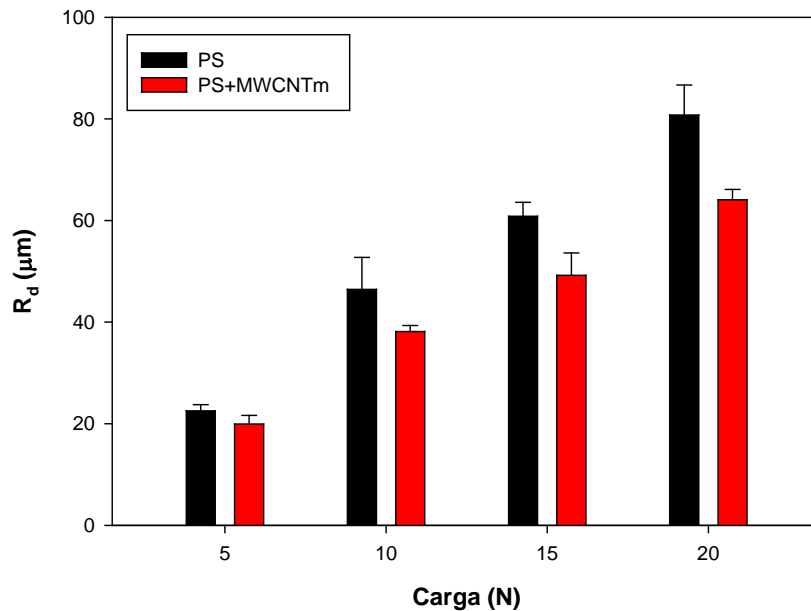


Figura 4.106. Profundidad residual en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

### Recuperación viscoelástica

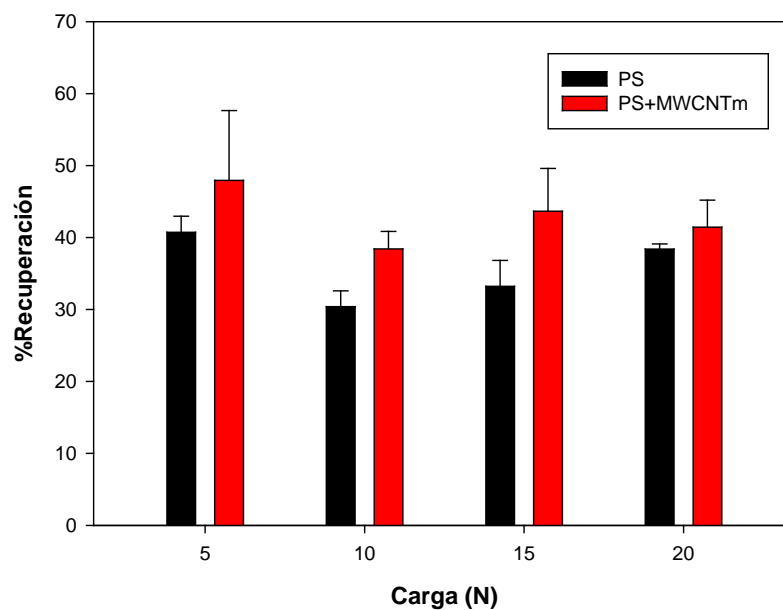


Figura 4.107. Porcentaje de recuperación viscoelástica en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

Analizando los datos recogidos en la Figura 4.107 se contempla como los porcentajes de recuperación viscoelástica son mayores para todas las cargas aplicadas en el PS+MWCNTm. Esta diferencia supone aproximadamente un 8% más con respecto al PS puro entre las cargas de 5N y 15N, pero para cargas de 20N la diferencia se reduce a un 3% de recuperación viscoelástica.

### Coefficiente de fricción

En cuanto a los coeficientes de fricción recogidos en la Figura 4.108 se evidencia unos coeficientes de fricción significativamente mayores para el PS puro en cargas de 5N y 20N. Siendo más tenue bajo cargas de 10N y 15N.

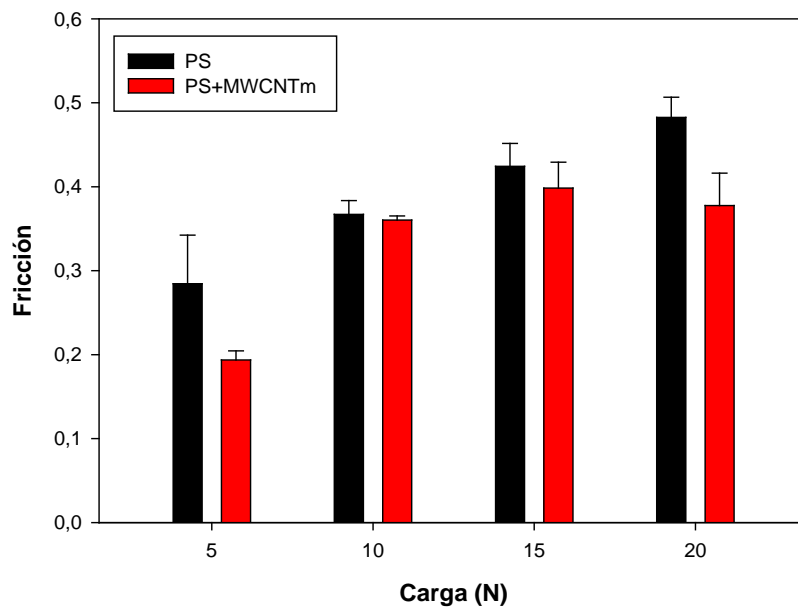


Figura 4.108. Coeficiente de fricción en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección longitudinal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

#### 4.2.4.2. Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en probetas de tracción en dirección transversal tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

### Profundidad de penetración

Estudiando la Figura 4.109 podemos apreciar como en este caso las profundidades de penetración varían en su comportamiento según la carga aplicada.

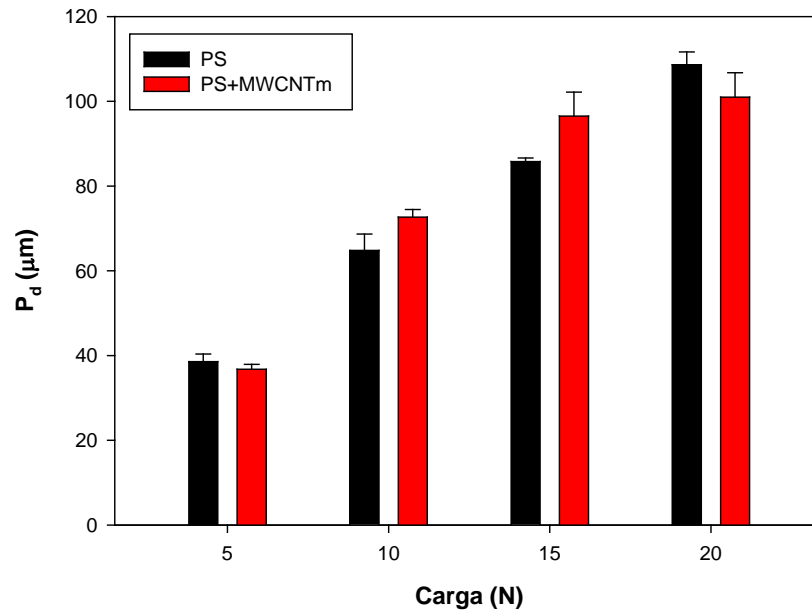


Figura 4.109. Profundidad de penetración en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

Así para una carga de 5N las profundidades de penetración se mantienen prácticamente iguales, tal y como ocurría en el caso de dirección longitudinal a 5N.

Para los ensayos a 10N y 15N se distingue una ligera mayor profundidad de penetración en el PS+MWCNTm, invirtiéndose la tendencia a los 20N donde el PS puro obtiene una mayor profundidad.

#### Profundidad residual

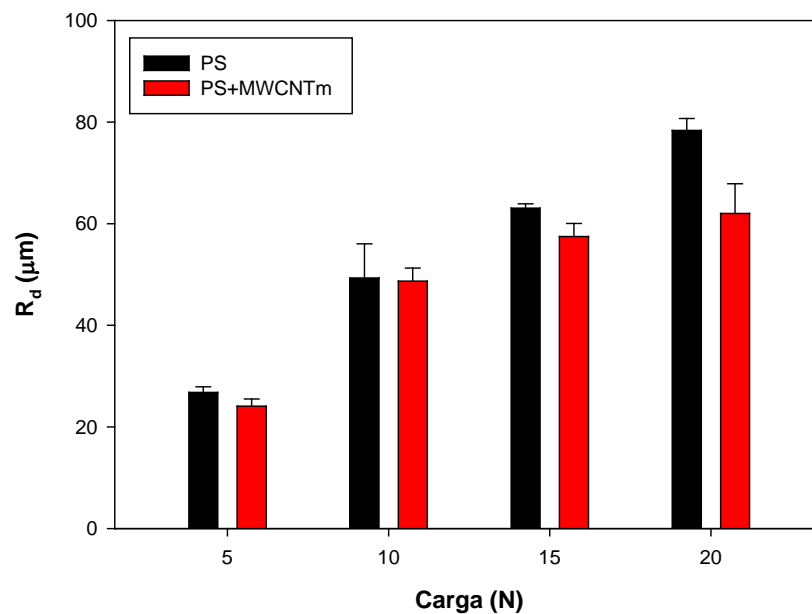


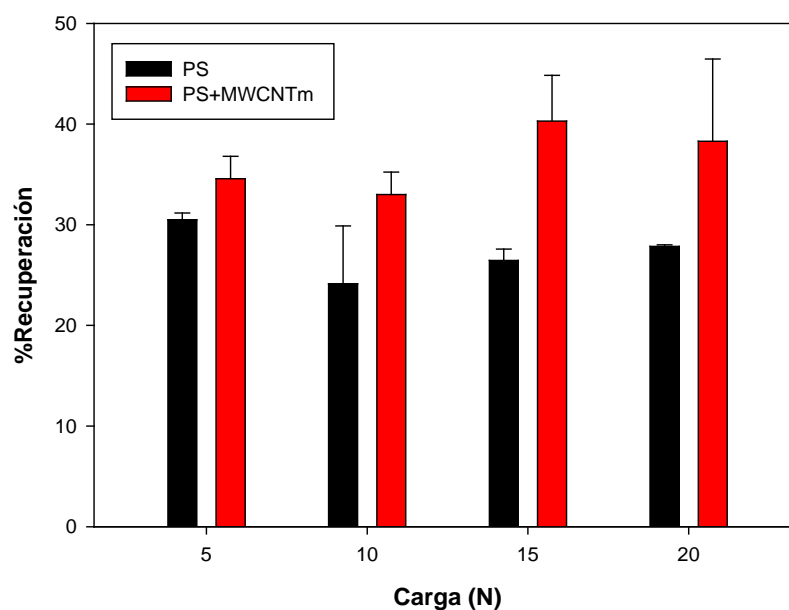
Figura 4.110. Profundidad de penetración en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

En la Figura 4.110 podemos observar como para las cargas de 5N, 15N y 20N la profundidad residual es ligeramente mayor en el PS puro con respecto al PS+MWCNTm, donde la máxima diferencia entre ellos reside a 20N.

A 10N de carga se obtiene unos valores de profundidad residual similares entre ambos materiales.

### Recuperación viscoelástica

Analizando los porcentajes de recuperación viscoelástica recogidos en la Figura 4.111 podemos contemplar como existe un mayor porcentaje de recuperación viscoelástica en el PS+MWCNTm bajo las cargas aplicadas con respecto al PS puro.



**Figura 4.111. Porcentaje de recuperación viscoelástica en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.**

Cabe mencionar que donde se produce el mayor porcentaje de recuperación es a 15N de carga, consiguiéndose un porcentaje igual al 40%, que coincide con la máxima diferencia que existe entre el PS puro y el PS+MWCNTm.

Por otro lado, centrándonos sólo en los valores de PS puro, se consigue un mayor porcentaje de recuperación viscoelástica a 5N de carga, alcanzando un valor del 30%.

### Coefficiente de fricción

En cuanto a los coeficientes de fricción mostrados en la Figura 4.112 podemos observar como este es mayor para el PS puro, para todas nuestras cargas de estudio, y como fluctúa según la carga que se aplique.

En el PS+MWCNTm se puede apreciar como a medida que se aumenta la carga este coeficiente de fricción aumenta muy levemente.

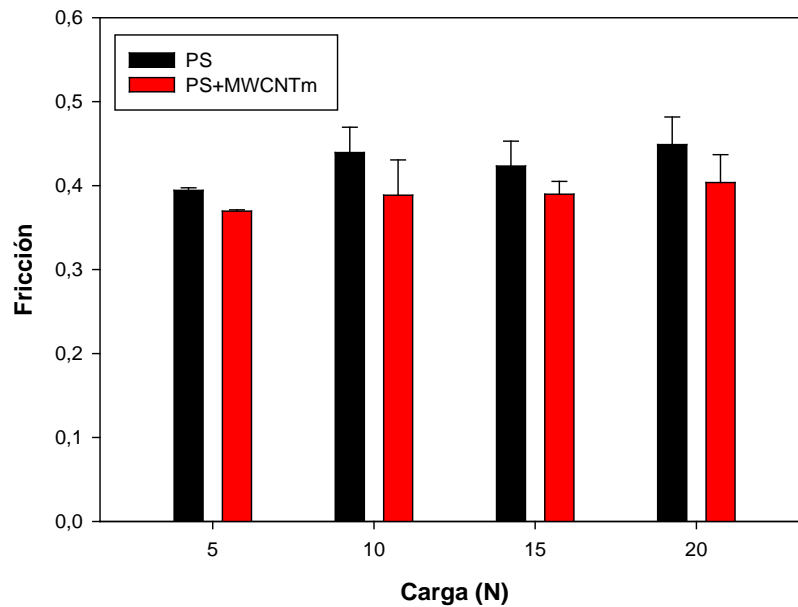


Figura 4.112. Coeficiente de fricción en probetas de tracción de PS y PS+MWCNTm en dirección transversal tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

#### 4.2.4.3. Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en discos comprimidos tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

##### Profundidad de penetración

Si observamos la Figura 4.113 podemos comprobar como se consigue una mayor profundidad de penetración en el PS puro para cargas de 5N, 10N y 20N, mientras que a 15N de carga se obtiene una profundidad de penetración prácticamente igual entre el PS y el PS+MWCNTm.

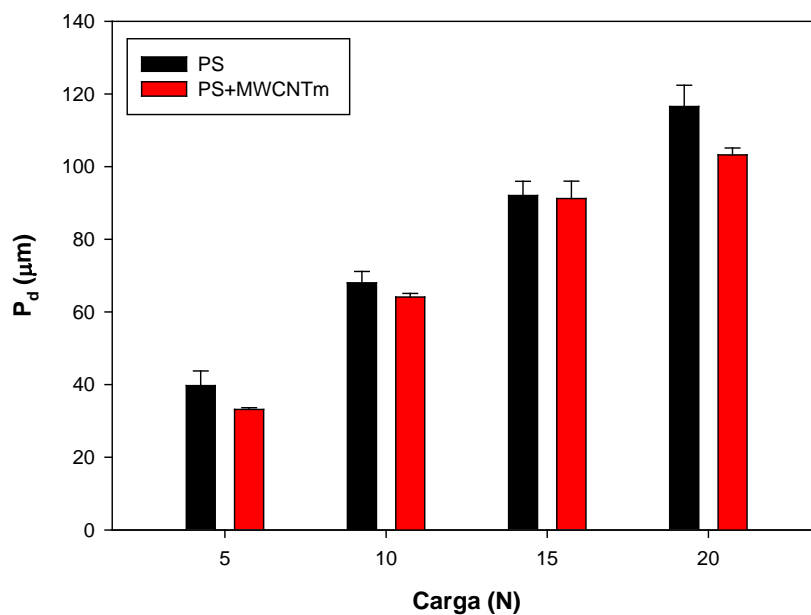


Figura 4.113. Profundidad de penetración en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

### Profundidad residual

Analizando la Figura 4.114 se observa como existe una mayor profundidad residual en el PS puro, y como la diferencia entre este y el PS+MWCNTm se incrementa cuanto mayor es la carga que se aplica.

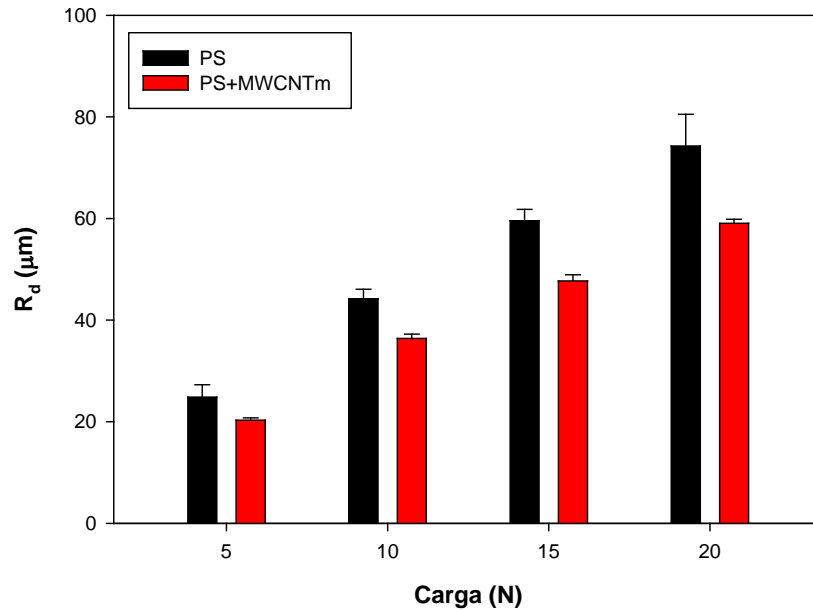


Figura 4.114. Profundidad residual en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

### Recuperación viscoelástica

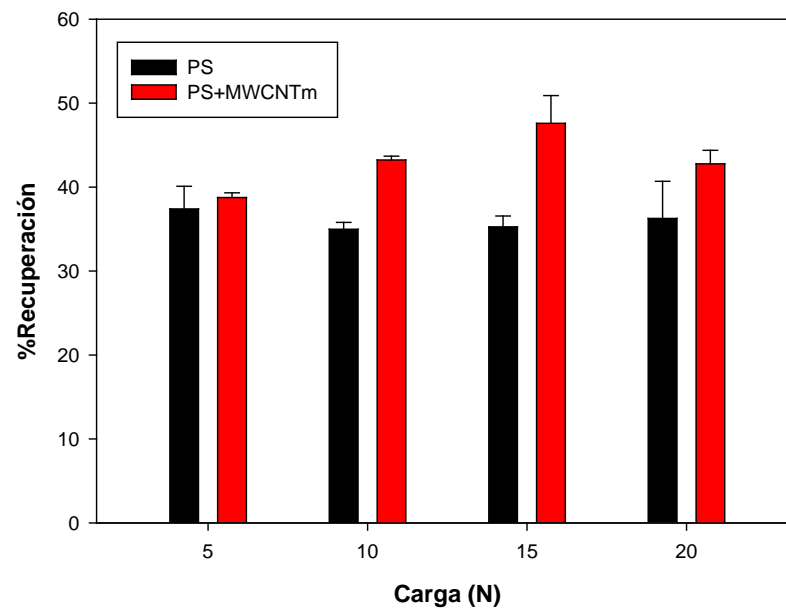


Figura 4.115. Porcentaje de recuperación viscoelástica en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.



Como se expone en la siguiente Figura 4.115 el PS+MWCNTm obtiene un mayor porcentaje de recuperación viscoelástica con respecto al PS puro, consiguiéndose un porcentaje de recuperación máximo del 47% a 15N de carga.

### Coefficiente de fricción

En cuanto a los resultados obtenidos del coeficiente de fricción para cada muestra a diferente carga se evidencia un mayor coeficiente en el PS puro con respecto al PS+MWCNTm, y como este aumenta muy levemente cuanto mayor es la carga que se aplica (Figura 4.116).

No sucede lo mismo en el PS+MWCNTm donde estos valores fluctúan en torno al 0,33.

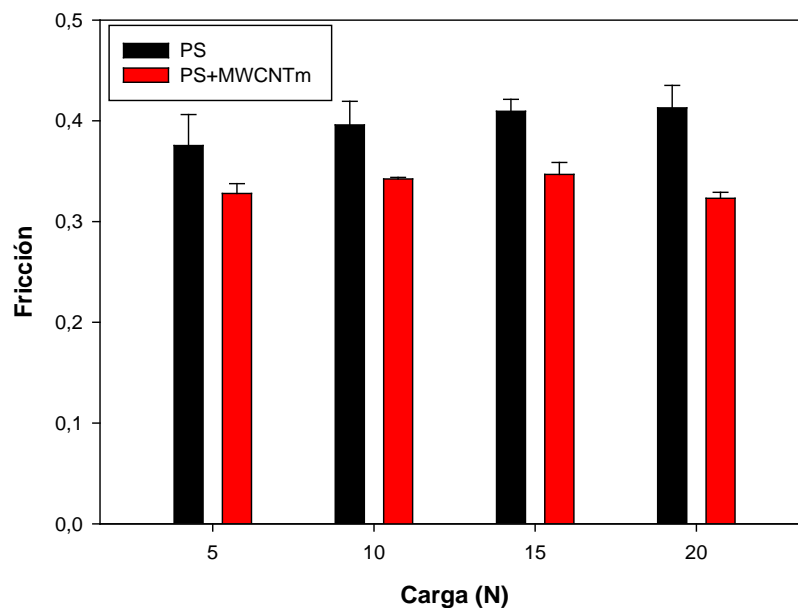


Figura 4.116. Coeficiente de fricción en discos comprimidos de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

#### 4.2.4.4. Comparativa de resultados en función de la presencia de aditivo (MWCNTm) en discos inyectados tras 15 rayados. Efectos en cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

##### Profundidad de penetración

En la Figura 4.117 se percibe como la profundidad de penetración es mayor en el PS para las cargas de 10N, 15N y 20N, siendo prácticamente idénticas a 5N de carga con respecto al PS+MWCNTm.

A su vez se observa también como a medida que aumenta la carga la profundidad de penetración aumenta para las dos muestras, y como la diferencia entre ambas es mayor cuanto mayor es la carga que se aplica.

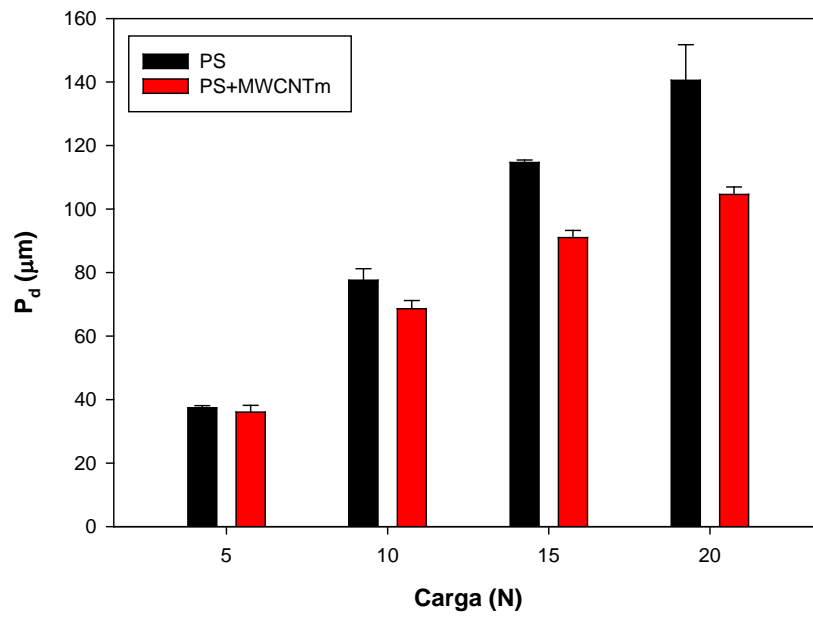


Figura 4.117. Profundidad de penetración en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

#### Profundidad residual

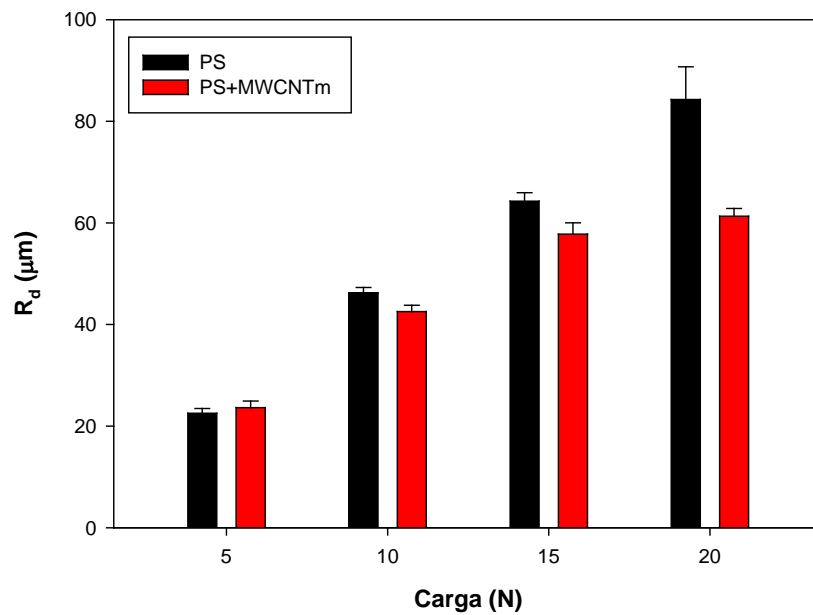


Figura 4.118. Profundidad residual en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

Al igual que ocurría con la profundidad de penetración, en la Figura 4.118 se observa como la profundidad residual es mayor en el PS puro para las cargas de 10N, 15N y 20N, así como que a 5N de carga se obtienen unas profundidades residuales parecidas y como a medida que aumenta la carga la diferencia entre las dos muestras se incrementa.

### Recuperación viscoelástica

Observando los resultados obtenidos en el porcentaje de recuperación viscoelástica en la Figura 4.119 podemos comprobar como este es mayor para el PS bajo carga de 5N, 10N y 15N y como se invierte en el caso de 20N de carga donde se consigue un leve mayor porcentaje de recuperación en el PS+MWCNTm con respecto al PS puro.

Este parámetro fluctúa entre el 40% de recuperación para el PS puro y entre el 38% de recuperación para el PS+MWCNTm.

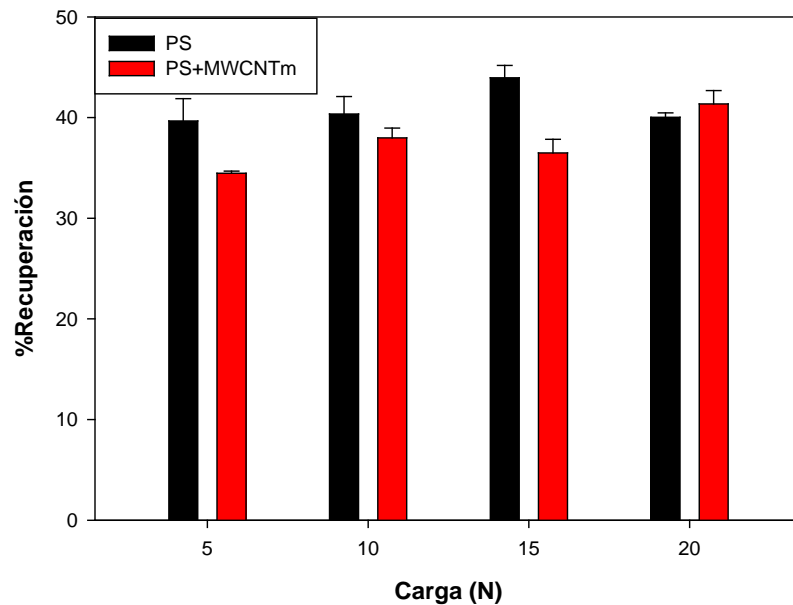


Figura 4.119. Porcentaje de recuperación viscoelástica en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

### Coefficiente de fricción

Analizando la Figura 4.120 se muestra como los coeficientes de fricción varían bastante unos con respecto a otros según la carga aplicada.

A 5N de carga se consigue un significativo coeficiente de fricción mayor para el PS+MWCNTm con respecto al PS puro (0,38 y 0,28 respectivamente).

A los 10N de carga el coeficiente de fricción obtenido en el PS puro y PS+MWCNTm es prácticamente el mismo (0,40).

Y a 15N y 20N de carga este coeficiente de fricción es significativamente mayor para el PS puro con respecto al PS+MWCNTm.

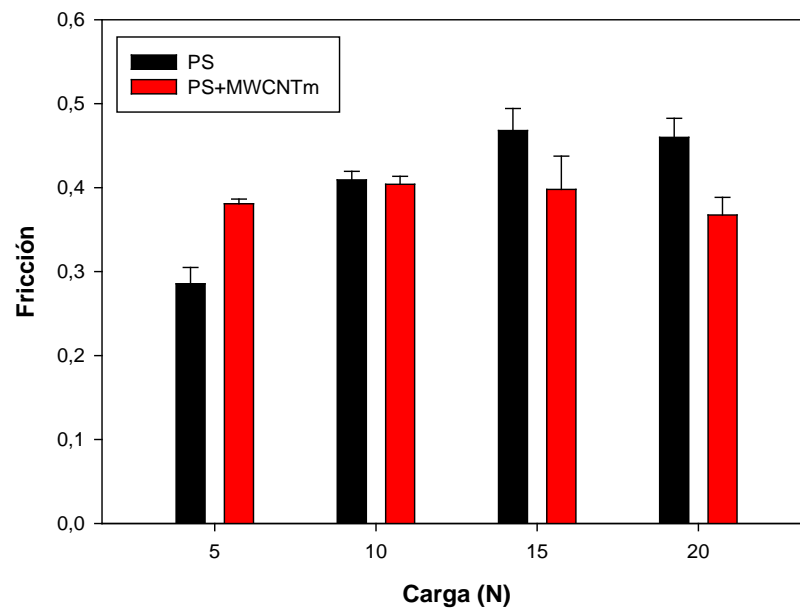


Figura 4.120. Coeficiente de fricción en discos inyectados de PS y PS+MWCNTm tras 15 rayados bajo cargas de 5N, 10N, 15N y 20N.

## **5. CONCLUSIONES**

1. Se ha estudiado la resistencia a la abrasión por múltiples rayados en nanocomposites de poliestireno al 1% en peso de nanotubos de carbono modificados con líquido iónico.
2. En el estudio de la resistencia a la abrasión en nanocomposites modificados en función de la carga, como se esperaba, se produce un incremento del daño superficial permanente y una anchura de huella mayor con el aumento de la carga.
3. En nanocomposites modificados obtenidos mediante moldeo por inyección se presenta un número crítico de rayados en los que el nanocomposite modificado sufre una transición a desgaste más severo incluso a baja carga. A excepción del ensayo en dirección longitudinal donde se observa un menor daño superficial y coeficiente de fricción a 5N.
4. En discos obtenidos mediante compresión se observa una menor profundidad residual y un valor constante en la fricción con respecto al inyectado.
5. Se presenta una influencia en la dirección de los nanocomposites modificados en beneficio de los ensayos en dirección longitudinal, donde se obtiene los mayores porcentajes de recuperación viscoelástica y los menores coeficientes de fricción debido al movimiento de las cadenas poliméricas a través del rayado que no obstaculiza el paso del indentador.
6. En el caso de los resultados en los ensayos de rayado para el poliestireno puro en comparación con los nanocomposites modificados se observa una mejora en las propiedades tribológicas con la presencia de los nanocomposites modificados de poliestireno.

**6. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] BRYDSON J. "Plastics Materials". Butterworth Heinemann, 7ª ed. (2000).
- [2] GAUTHIER M.M. Ed., "Engineered Materials Handbook". ASM International. (1998).
- [3] BELOFSKY H. "Plastics: Product Design and Process Engineering". Hanser Publishers. (1995).
- [4] OSSWALD T.A. "Materials Science of Polymer Engineers". Hanser Publishers. (2003).
- [5] PRITCHARD G. "Plastics Additives: An A-Z Reference". Chapman & Hall. (1998).
- [6] BRANDRUP J. "Polymer Handbook". Wiley, New York. (1989).
- [7] CHANDA M. y ROY S.K. "Plastics Technology Handbook". CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA. (2006).
- [8] FINK J.K. "Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics". Scrivener Publishing LLC, Salem, MA, USA vol. 1. Polyolefins and Styrenics. (2010).
- [9] UNAL H., MIMAROGLU A., KADIOGLU U. y EKIZ H. "Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions". *Materials & Design*, vol. 25(3), pp. 239-245 (2004).
- [10] BERMÚDEZ M.D., CARRIÓN F.J., MARTÍNEZ I. y MARTÍNEZ NICOLÁS G. "Comparative study of the tribological properties of polyamide 6 filled with molybdenum disulfide and liquid crystalline additives". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81(10), pp. 2426-2432 (2001).
- [11] BERMÚDEZ M.D., BROSTOW W., CARRIÓN F.J., CERVANTES J.J. y PIETKIEWICZ D. "Friction and multiple scratch behavior of polymer+monomer liquid crystal systems". *Polymer*, vol. 46(2), pp. 347-362 (2005).
- [12] ] BERMÚDEZ M.D., BROSTOW W., CARRIÓN F.J., CERVANTES J.J. y PIETKIEWICZ D. "Friction and multiple scratch behavior of polymer plus monomer liquid crystal systems," *Polymer*, 46, pp 347-362 (2005).
- [13] BERMÚDEZ M.D., JIMENEZ A. E., SANES J., y CARRIÓN F. J., "Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids," *Molecules*, 14, pp. 2888-2908 (2009).
- [14] BERMÚDEZ M.D., CARRIÓN F. J., y CERVANTES J. J., "Procedimientos de fabricación, preparación y composición de nuevas dispersiones polímero-cristal líquido con propiedades mejoradas," *Patent 200402202 (7)*, (2007).
- [15] CARRIÓN F.J., SANES J., y BERMÚDEZ M. D., "Effect of ionic liquid on the structure and tribological properties of polycarbonate-zinc oxide nanodispersion," *Materials Letters*, 61, pp. 4531-4535. 182 (2007).
- [16] SANES J., CARRIÓN F. J., BERMÚDEZ M. D. y MARTÍNEZ-NICOLÁS G., "Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions," *Tribology Letters*, 21, pp.121-133 (2006).

- [17] J. SANES, F. J. CARRIÓN, A. E. JIMENEZ, y M. D. BERMÚDEZ, "Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant," *Wear*, 263, pp. 658-662 (2007).
- [18] SANES J., CARRIÓN F. J., y BERMÚDEZ M. D., "New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts," *E-Polymers*, (2007).
- [19] FERNANDO R.H., "Nanocomposite and nanostructured coatings: Recent advancements, in *Nanotechnology Applications in Coatings*", FERNANDO R.H. y SUNG, L.P, Eds., ed Washington: American Chemical Society, pp. 2-21 (2009).
- [20] PAUL D.R y ROBESON L.M., "Polymer nanotechnology: Nanocomposites". *Polymer*, vol. 49(15), pp. 3187-3204 (2008).
- [21] ALTHUES H., HENLE J. y KASKEL S., "Functional inorganic nanofillers for transparent polymers". *Chemical Society Reviews*, vol. 36(9), pp. 1454-1465 (2007).
- [22] BEECROFT L.L. y OBER C.K., "Nanocomposite materials for optical applications". *Chemistry of Materials*, vol. 9(6), pp. 1302-1317 (1997).
- [23] UTRACKI L.A., "Clay Containing Polymeric Nanocomposites". *Rapra Technology Ltd.* (2004).
- [24] IIJIMA S., "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, 354, pp. 56-58 (1991).
- [25] NEDLE A. y POOSRI C., "Carbon Nanotubes" *International School of Engineering Chulalongkorn University, Bangkok* (2008).
- [26] GEIM A.K y NOVOSELOV K.S. "The rise of grapheme". *Nature Materials*, vol. 6(3), pp. 183-191 (2007).
- [27] O'CONNELL M. Ed., "Carbon Nanotubes: Properties and Applications". *CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, F.L.* (2006).
- [28] SALVETAT-DELMOTTE J.P. y RUBIO A. "Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners". *Carbon*, vol. 40(10), pp. 1729-1734 (2002).
- [29] SINNOTT S.B., SHENDEROVA O.A, WHITE C.T y BRENNER D.W., "Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations". *Carbon*, vol. 36(1-2), pp. 1-9 (1998).
- [30] YAKOBSON B.I. y AVOURIS P., "Mechanical properties of carbon nanotubes, in *Carbon Nanotubes*" vol. 80, DRESSELHAUS M.S., DRESSELHAUS G., y AVOURIS P.Eds., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 287-327 (2001).
- [31] GAO G., ÇAĞIN T. y GODDARD W.A. "Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes". *Nanotechnology*, vol. 9(3), pp. 184-191 (1998).
- [32] HERNÁNDEZ E., GOZE C., BERNIER P. y RUBIO A. "Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes". *Physical Review Letters*, vol. 80(20), pp. 4502-4505 (1998).
- [33] YU M.F., LOURIE O., DYER M.J., MOLONI K., KELLY T.F. y RUOFF R.S. "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load". *Science*, vol. 287(5453), pp. 637-640 (2000).

- [34] BERBER S., KWON Y.K y TOMÁNEK D. “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes”. *Physical Review Letters*, vol. 84(20), pp. 4613-4616 (2000).
- [35] PANG L.SK, SAXBY J.D y CHATFIELD S.P. “Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97(27), pp. 6941- 6942 (1993).
- [36] THOSTENSON E.T., LI C. y CHOU T.W. “Nanocomposites in context”. *Composites Science and Technology*, vol. 65(3-4), pp. 491-516 (2005).
- [37] SAITO R., DRESSELHAUS M.S. y DRESSELHAUS G. Eds., “Physical Properties of Carbon Nanotubes”. Imperial College Press, London, UK. (1998).
- [38] SAITO R., FUJITA M., DRESSELHAUS G. y DRESSELHAUS M. “Electronic structure of graphene tubules based on C60”. *Physical Review B*, vol. 46(3), pp. 1804-1811 (1992).
- [39] ORMSBY J.L. y KING B.T. “Clar valence bond representation of  $\pi$ -bonding in carbon nanotubes”. *The Journal of organic chemistry*, vol. 69(13), pp. 4287–4291 (2004).
- [40] ODOM T.W., HUANG J.L., KIM P. y LIEBER C.M., “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes”. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 62-64 (1998).
- [41] OUYANG M., HUANG J.L. y LIEBER C.M.. “Scanning tunneling microscopy studies of the one-dimensional electronic properties of single-walled carbon nanotubes”. *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 53(1), pp. 201-220 (2002).
- [42] WILDÖER J.WG, VENEMA L.C, RINZLER A.G, SMALLEY R.E y DEKKER C. “Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes”. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 59-62 (1998).
- [43] MIZUNO K., ISHII J., KISHIDA H., HAYAMIZU Y., YASUDA S., FUTABA D.N., YUMURA M. y HATA K. “A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes”. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106(15), pp. 6044-6047 (2009).
- [44] SGOBBA V., RAHMAN G.MA., EHLLI C. y GULDI D.M., “Covalent and non-covalent approaches toward multifunctional carbon nanotube materials”, in *Fullerenes: Principles and Applications*, DE LA PUENTE, F. y NIERENGARTEN, J.F., Eds., ed: RSC Publishing, pp. 329-379 (2007).
- [45] BANDARU P.R., “Electrical properties and applications of carbon nanotube structures”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7(4-5), pp. 1239-67 Apr-May (2007).
- [46] GULDI D.M., RAHMAN G.MA., ZERBETTO F. y PRATO M.. “Carbon nanotubes in electron donor–acceptor Nanocomposites”. *Accounts of Chemical Research*, vol. 38(11), pp. 871-878, 2005/11/01 (2005).
- [47] AJAYAN P.M, STEPHAN O., COLLIEX C. y TRAUTH D. “Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—Nanotube composite”. *Science*, vol. 265(5176), pp. 1212-1214 August 26, 1994 (1994).
- [48] SPITALSKY Z., TASIS D., PAPAGELIS K y GALIOTIS C., “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties”. *Progress in Polymer Science*, vol. 35(3), pp. 357-401 (2010).



- [48] KESKIN S., KAYRAK-TALAY D., AKMAN U. y HORTACSU O., "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications". *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43(1), pp. 150-180 (2007).
- [49] MARSH K., BOXALL J.A. y LICHTENTHALER R., "Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review". *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219(1), pp. 93-98 (2004).
- [50] EARLE M.J. y SEDDON K.R., "Ionic liquids. Green solvents for the future." *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72(7), pp. 1391-1398 (2000).
- [51] TORIMOTO T., TSUDA T., OKAZAKI K.I. y KUWABATA S. "New frontiers in materials science opened by ionic liquids". *Advanced Materials*, vol. 22(11), pp. 1196-1221 (2010).
- [52] BURRELL A.K., DEL SESTO R.E., BAKER S.N., MCCLESKY T.M. y BAKER G.A. "The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids". *Green Chemistry*, vol. 9(5), pp. 449-454 (2007).
- [53] ZHAO H., "Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids". *Chemical Engineering Communications*, 193, pp. 1660-1677 (2006).
- [54] FREEMANTLE M., "BASF's smart Ionic Liquid". *Chemical & Engineering News*, 81, 9-+ (2006).
- [55] HOLBREY J. D. y SEDDON K. R., "The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals". *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 13, pp. 2133-2139 (1999).
- [56] VILA J., GINES P, PICO J. M., FRANJO C., JIMENEZ E., VARELA L. M y CABEZA O., "Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids - Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher behavior". *Fluid Phase Equilibria*, 242, pp. 141- 146 (2006).
- [57] XUE H., VERMA R., y SHREEVE J. M., "Review of ionic liquids with fluorine-containing anions" *Journal of Fluorine Chemistry*, 127, pp. 159-176 (2006).
- [58] JASTORFF B., MOLTER K., BEHREND P., BOTTIN-WEBER U., FILSER J., HEIMERS A., B. ONDRUSCHKA B., RANKE J., SCHAEFER M., SCHRODER H., STARK A., STEPNOWSKI P., STOCK F., STORMANN R, STOLTE S., WELZ-BIERMANN U., ZIEGERT S. y THOMING J., "Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products," *Green Chemistry*, 7, pp. 362-372 (2005).
- [59] MATZKE M., STOLTE S., THIELE K., JUFFERNHOLZ T., ARNING J., RANKE J., WELZ-BIERMANN U. y JASTORFF B, "The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3- methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco) toxicological test battery," *Green Chemistry*, 9 pp. 1198-1207 (2007).
- [60]. EARLE M. J, ESPERANCA J. M. S. S., GILEA M. A., LOPES J. N. C., REBELO L. P. N., MAGEE J. W, SEDDON K. R. y WIDEGREN J. A., "The Distillation and Volatility of Ionic Liquids," *Nature*, 439, pp. 831-834 (2006).
- [61] SCAMMELLS P. J., SCOTT J. L y SINGER R. D., "Ionic liquids: The neglected issues," *Australian Journal of Chemistry*, 58 pp. 155-169 (2005).

- [62] PEI X., XIA Y., LIU W., YU B. y HAO J., "Polyelectrolyte-grafted carbon nanotubes: Synthesis, reversible phase-transition behavior, and tribological properties as lubricant additives". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, pp. 7225-7237 (2008).
- [63] WANG B., WANG X., LOU W. y HAO J. "Rheological and tribological properties of ionic liquid-based nanofluids containing functionalized multi-walled carbon nanotubes". *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114(19), pp. 8749-8754 (2010).
- [64] YU B., LIU Z.L., ZHOU F., LIU W.M. y LIANG Y.M. "A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids". *Materials Letters*, vol. 62(17-18), pp. 2967-2969 (2008).
- [65] JIANG W.Q., YU B., LIU W.M. y HAO J.C., "Carbon nanotubes incorporated within lyotropic hexagonal liquid crystal formed in room-temperature ionic liquids". *Langmuir*, vol. 23(16), (2007).
- [66] ZHANG S., ZHANG Y., ZHANG J., CHEN Y., LI X., SHI J. y GUO Z., "Dispersion of modified carbon nanotubes in 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate". *Journal of Materials Science*, vol. 41(10), pp. 3123-3126 (2006).
- [67] VANDER WAL R.L., STREET K.W. y MIYOSHI K. "Transfer layers: A comparison across SWNTs, DWNTs, graphite, and an ionic fluid". *Advances in Tribology*, vol. 2011, (2011).
- [68] ANTONIETTI M., KUANG D. B., SMARSLY B. y YONG Z., "Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures," *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 pp. 4988-4992 (2004).
- [69] SUGINO T., KIYOHARA K., TAKEUCHI I., MUKAI K. y ASAKA K. "Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives". *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 141(1), pp. 179-186 (2009).
- [70] SHI F., ZHANG Q., LI D. y DENG Y., "Silica-gel-confined ionic liquids: A new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis". *Chemistry - A European Journal*, vol. 11(18), pp. 5279-5288 (2005).
- [71] ENDRES F., BUKOWSKI M., HEMPELMANN R. y NATTER H., "Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids". *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42(29), pp. 3428-3430 (2003).
- [72] BIRBILIS N., HOWLETT P.C., MACFARLANE D.R. y FORSYTH M., "Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment". *Surface and Coatings Technology*, vol. 201(8), pp. 4496-4504 (2007).
- [73] CAPORALI S., GHEZZI F., GIORGETTI A., LAVACCHI A., TOLSTOGOUZOV A. y BARDI U., "Interaction between an imidazolium based ionic liquid and the AZ91D magnesium alloy". *Advanced Engineering Materials*, vol. 9(3), pp. 185-190 (2007).
- [74] FORSYTH M., NEIL W.C., HOWLETT P.C., MACFARLANE D.R., HINTON BR.W., ROCHER N., KEMP T.F. y SMITH M.E., "New insights into the fundamental chemical nature of ionic liquid film formation on magnesium alloy surfaces". *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1(5), pp. 1045-1052 (2009).
- [75] BORRA E.F., SEDDIKI O., ANGEL R., EISENSTEIN D., HICKSON P., SEDDON K.R. y WORDEN S.P., "Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope". *Nature*, vol. 447(7147), pp. 979-981 (2007).

- [76] UNAL H., MIMAROGLU A., KADIOGLU U. y EKIZ H., "Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions". *Materials & Design*, vol. 25(3), pp. 239-245 (2004).
- [77] WEI D., KVARNSTRÖM C., LINDFORS T. y IVASKA A., "Electrochemical functionalization of single walled carbon nanotubes with polyaniline in ionic liquids". *Electrochemistry Communications*, vol. 9(2), pp. 206-210 (2007).
- [78] CHIU J.C., CHANG C.M., LIN J.W. , CHENG W.H. , LAN Y.F. y LIN J.J. "High electromagnetic shielding of multi-wall carbon nanotube composites using ionic liquid dispersant in 58<sup>th</sup>" *Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2008)*, Lake Buena Vista, FL, USA, pp. 427-430. (2008).
- [79] UNAL H. y MIMAROGLU A., "Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics". *Materials & Design*, vol. 24(3), pp. 183-187 (2003).
- [80] BROSTOW W., LAURENT M., JAKLEWICZ P. Y OLSZYNSKI P., "Tribología con énfasis en polímeros: fricción, resistencia al rayado y al desgaste," *The Journal of Materials Education*, (2003).
- [81] HUTCHINGS I.M. "Tribology, friction and wear of engineering materials". CRC Press. (1992).
- [82] MYSHKIN N., PETROKOVETS M. y KOVALEV A., "Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer". *Tribology International*, vol. 38(11-12), pp. 910-921 (2006).
- [83] BRISCOE B.J. y SINHA S.K. "Wear of polymers". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, vol. 216(6), pp. 401-413 (2002).
- [84] BRISCOE B. J., "Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology," *Tribology International*, 31 121-126, (1998).
- [85] BRISCOE B. J. y SINHA S. K., "Scratch resistance and localised damage characteristics of polymer surfaces - a review," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34, pp. 989-1002,(2003).
- [86] BROSTOW W., CHONKAEW W., RAPOPORT L., SOIFER Y., VERDYAN A. y SOIFER Y., "Grooves in scratch testing," *Journal of Materials Research*, 22, pp. 2483-2487 (2007).
- [87] SINHA S. K. y LIM D. B. J., "Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces," *Wear*, 260, pp. 751-765 (2006).
- [88] "Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coating and Plastics using an instrumented scratch machine," ASTM, (2005).
- [89] DASARI A., YU Z. y MAI Y., "Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63(2), pp. 31-80 (2009).
- [90] MYLVAGANAM K., ZHANG L.C. y XIAO K.Q. "Origin of friction in films of horizontally oriented carbon nanotubes sliding against diamond". *Carbon*, vol. 47, pp. 1693-1700 (2009).

[91] CERVANTES J. J., “Desarrollo y estudio tribológico de nuevas dispersiones de cristales líquidos en polímeros termoplásticos”, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, (2005).

[92] BROSTOW W., CHONKAEW W., RAPOPORT L., SOIFER Y. y VERDYAN A., “Grooves in scratch testing”. J. Mater. Res., vol. 22 (9), pp. 2483-2487 (2007)

[93] BROSTOW W., CHONKAEW W., MIRSHAMS R., SRIVASTAVA A., “Characterization of grooves in scratch resistance testing”. Polymer engineering and science, pp. 2060-2064 (2008)